

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GRUBER, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDENMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 34. HEFT 4.

DIE GANZE REIHE 339. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1911.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH
DÖRRRIENSTRASSE 18.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
16 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

(Ausgegeben am 7. April 1911.)

Inhalt.

	Seite
1. Martin Knudsen. Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkommodationskoeffizient	593
2. Günther Schulze. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilwirkung	657
3. Br. Glatzel. Eine neue Methode zur Erzeugung von Hochfrequenzströmen nach dem Prinzip der Stoßerregung	711
4. W. E. Pauli. Über ultraviolette und ultrarote Phosphoreszenz. (Hierzu Taf. VI, Figg. 1—5.)	739
5. Vsévolod Fréedericksz. Dispersion und Absorption in Chrom und Mangan für das sichtbare und ultraviolette Spektrum	780
6. W. Voigt. Über die Schwingungen im zweiten Medium bei totaler Reflexion	797
7. Georg Gruschke. Die Brechung und Dispersion des Lichtes in einigen Gasen	801
8. F. A. Schulze. Zur Theorie der Kombinationstöne	817
9. Martin Knudsen. Erwiderung an Hrn. M. v. Smoluchowski.	823

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Promov. Physiker sucht Assistentenstellung

an physikalischem Institut oder entsprechende wissenschaftliche Beschäftigung bei Staatsbehörde oder in industriellem Betrieb.

Offerten erbeten unter **F. B. 10** an **Max Gelsdorf, Eberswalde.**



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 34.

1. Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der Akkommodationskoeffizient; von Martin Knudsen.

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Zusammenfassung der Resultate. — 3. Die Theorie der molekularen Wärmeleitung der Gase zwischen absolut rauhen Flächen. — 4. Die Theorie der molekularen Wärmeleitung der Gase zwischen unvollständig rauhen Flächen. — 5. Experimentelle Bestimmung der Wärmeüberführung zwischen zwei konzentrische Zylinderflächen. — 6. Der Temperaturkoeffizient des Akkommodationskoeffizienten. — 7. Die Bedeutung des Akkommodationskoeffizienten in der kinetischen Theorie. — 8. Wärmeabgabe von sehr kleinen Körpern bei höherem Druck. — 9. Die Größe des Akkommodationskoeffizienten bei verschiedenen Gasen und verschiedenen Oberflächen. — 10. Wärmeleitung der Gase bei größerem Druck.

1. Einleitung.

Bereits Kundt und Warburg¹⁾ machten darauf aufmerksam, daß, wenn Wärme von einem festen Körper zu einem Gase geleitet wird oder umgekehrt, sich an der Oberfläche des festen Körpers ein Temperatursprung finden muß. Beim experimentellen Nachweis dieses Verhältnisses fand Smoluchowski²⁾ einen größeren Wert des Temperatursprungs im Wasserstoff als in der Luft, und er spricht die Vermutung aus, daß die Wasserstoffmoleküle wegen ihrer geringen Masse auch einen geringen Teil ihrer lebendigen Kraft beim Zusammenstoß mit den Molekülen eines festen Körpers auswechseln.

Bei einer Reihe experimenteller Untersuchungen, die ich über Radiometerkräfte (ein absolutes Manometer) angestellt habe, um das Gesetz der Zurückwerfung der Gasmoleküle von

1) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 177. 1875.

2) M. v. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. p. 101. 1898.

einer festen Wand zu finden, stellte es sich heraus, daß die Gase bei sehr niedrigen Drucken die Wärme nicht so gut leiten, wie man es nach der kinetischen Gastheorie erwarten sollte. Namentlich beim Wasserstoff ergab sich eine bedeutende Abweichung, die ich mir in keiner anderen Weise erklären konnte, als daß die Gasmoleküle, indem sie gegen eine feste Wand stoßen, bei den angewendeten Versuchsbedingungen nicht die Geschwindigkeit erlangen, die der Temperatur der Wand entspricht, wenn die Gasmoleküle sich mit einer anderen Geschwindigkeit der Wand nähern.

Durch eine frühere Untersuchung über die molekulare Strömung der Gase durch enge Röhren wurde festgestellt, daß die Richtung, in der ein Molekül von einer festen Wand zurückgeworfen wird, vom Einfallswinkel durchaus unabhängig ist. Es lag die Annahme nahe, daß dies Gesetz der Zurückwerfungsrichtung darin seine Ursache habe, daß die Gasmoleküle zwischen die Moleküle des festen Körpers hineindringen, bevor sie wieder ausgesandt (oder wie Maxwell sagt *evaporated*) werden, oder daß die Gasmoleküle in dem festen Körper absorbiert werden, bevor sie wieder abgegeben werden. Die folgende Untersuchung wird nun zeigen, daß sich diese Betrachtungsweise nur unter der Voraussetzung aufrecht erhalten läßt, daß bei einem einzelnen Stoß zwischen einem Gasmolekül und einem Molekül eines festen Körpers durchschnittlich nur eine sehr geringe Energieauswechslung stattfindet, so daß eine bedeutende Anzahl von Stößen vonnöten sind, bevor in der Energiemenge des Gasmoleküls eine merkbare Veränderung stattgefunden hat. Diese Voraussetzung scheint nur wenig annehmbar, weshalb es natürlich sein wird, vorauszusetzen, daß die Gasmoleküle beim Stoß gegen einen festen Körper durchschnittlich nur mit einzelnen oder wenigen Molekülen des festen Körpers in Wechselwirkung treten, wodurch eine unvollständige Energieausgleichung leichter verständlich scheint.

Wir werden also annehmen können, daß keine nennenswerte Adsorption (oder Adsorption) stattfindet, daß aber ein Gasmolekül durch einen einzelnen oder ganz wenig Stöße gegen Moleküle eines festen Körpers eine veränderte Geschwindigkeitsrichtung erhalten kann, so daß das oben angeführte Gesetz von den Richtungen seine Gültigkeit behält, wenigstens inso-

fern ich auf experimentellem Wege keine Abweichung davon habe nachweisen können.

Bei einer Reihe von Wärmeleitungsbestimmungen in vielen verschiedenen Gasen fanden F. Soddy und A. J. Berry¹⁾ die Gesetzmäßigkeit: je geringer das spezifische Gewicht eines Gases, je mehr weicht sein Wärmeleitungsvermögen vom theoretisch bestimmten Wert ab, welches Resultat von der benutzten theoretischen Formel recht unabhängig ist. Die beiden Verfasser nennen mit gewisser Reservation eine ähnliche Erklärung der Erscheinung wie die oben angeführte, aber nach einer späteren Arbeit von ihnen, von der ich jedoch nur ein ganz kurzes Referat gesehen habe, scheint ihnen diese Erklärung unhaltbar.

Es ist nun eine bekannte Sache, daß die kinetische Gastheorie die Wärmeleitung der Gase bei gewöhnlichen Drucken nicht völlig klarzulegen vermag, und infolge des oben Angeführten hat es also den Anschein, daß bei sehr niedrigen Drucken, wo man doch erwarten könnte, daß die Theorie sich weit einfacher gestalten würde, auch Abweichungen zwischen Theorie und Versuch vorkommen, und daß diese Abweichungen verhältnismäßig viel größer werden können, als bei gewöhnlichen Drucken. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob man die oben angeführte Erklärung der Abweichung als die rechte betrachten darf, und ob man die Versuchsbedingungen derart ändern kann, daß man eine Übereinstimmung zwischen Versuchsergebnissen und Theorie erzielt, und etwa dadurch eine Gesetzmäßigkeit der Geschwindigkeitsauswechslung beim Zusammenstoß zwischen Gasmolekülen und einer festen Wand nachweisen kann.

Hrn. cand. mag. Sophus Weber statue ich meinen besten Dank ab für die mir geleistete vorzügliche Hilfe bei der ganzen Arbeit. Der Direktion des *Carlsbergfond* bin ich zu Dank verpflichtet für eine Bewilligung zum Ankauf von Instrumenten.

2. Zusammenfassung der Resultate.

a) Durch Anwendung der kinetischen Theorie auf die Wärmeüberführung durch das Gas zwischen zwei parallelen

1) F. Soddy and A. J. Berry, Proc. Roy. Soc. A. 83, p. 254. 1910.

und ungleich warmen Platten wird unter der Voraussetzung, daß die Entfernung der Platten verschwindend klein ist im Vergleich mit der mittleren Weglänge der Gasmoleküle und den Dimensionen der Platten gefunden, daß

$$Q = S \tau (T_1' - T_2') p \varepsilon,$$

wo Q die übergeführte Wärmemenge in Grammkalorien, S die Fläche der Platten in cm^2 , τ die Zeit in Sekunden, $T_1' - T_2'$ den Temperaturunterschied der Platten in Zentigraden, p den Druck des Gases in Dyn/cm^2 und ε den molekularen Wärmeleitungskoeffizienten bezeichnet, für den die Theorie den Wert

$$\varepsilon = 43,46 \cdot 10^{-6} \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \frac{1}{\sqrt{MT}}$$

ergibt, wo c_p und c_v die spezifische Wärme des Gases bzw. bei konstantem Druck und konstantem Volumen bezeichnen. M ist das Molekulargewicht des Gases, T die absolute Temperatur des Gases an dem Orte, wo der Druck p gemessen wird.

Der Faktor

$$43,46 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{M}{273 \varrho_0}} \frac{1}{J},$$

wo ϱ_0 das spezifische Gewicht des Gases bei 0° und dem Druck 1 Dyn/cm^2 und J das Wärmeäquivalent ($J = 4,186 \cdot 10^7$) ist.

Man sieht aus der Formel, daß der molekulare Wärmeleitungskoeffizient ε nur von der Natur des Gases abhängt und sich nur mit dem Druck verändert, insofern c_p/c_v dies tut. ε ist somit unabhängig von der Entfernung und Beschaffenheit der Platten.

b) Die experimentelle Untersuchung ergab, daß die übergeführte Wärmemenge oder der daraus berechnete scheinbare Wärmeleitungskoeffizient ε' in allen Fällen kleiner ist als der Wert ε , den die Theorie ergibt. Es stellte sich heraus, daß der scheinbare Wärmeleitungskoeffizient ε' sich mit dem gegenseitigen Größenverhältnis der benutzten Flächen und deren Beschaffenheit verändert, indem sich ε' immer mehr ε nähert, wenn die Rauheit der Platten zunimmt. Bei im übrigen

gleichen Umständen ergab sich ϵ' als ein viel geringerer Bruchteil von ϵ in Wasserstoff als in Sauerstoff und Kohlensäure.

c) Die Theorie wird modifiziert durch Einführung des Begriffes des Akkomodationskoeffizienten a , der als das Verhältnis zwischen zwei Temperaturdifferenzen bezeichnet werden kann,

$$a = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_2'},$$

wo T_1 die Temperatur der Gasmolekülgruppe, die sich einer festen Wand nähert, und T_2 die Temperatur der die Wand verlassenden Gasmolekülgruppe bezeichnet; die Temperatur der Wand ist T_2' . Unter der Temperatur einer Molekülgruppe verstehen wir hier die Temperatur, die eine aus den Molekülen der Gruppe bestehende Gasmasse haben würde, wenn sich die Geschwindigkeiten, ohne die Größe zu ändern, gleichmäßig in allen Richtungen verteilen.

d) Hat man den Akkomodationskoeffizienten a eines gegebenen Gases und einer gegebenen Oberfläche gemessen, und nennen wir den scheinbaren molekularen Wärmeleitungskoeffizienten $\epsilon' = \epsilon_{11}$ als maßgebend für die Wärmemenge, die zwischen zwei solchen ebenen und parallelen Oberflächen übergeführt wird, so wird ϵ_{11} mit ϵ verbunden sein durch die Gleichung

$$\epsilon_{11} = \frac{a}{2 - a} \epsilon.$$

e) Ist $a = 1$, dem Maximalwert, so ist $\epsilon_{11} = \epsilon$. Der molekulare Wärmeleitungskoeffizient ϵ kann somit als der Wert aufgefaßt werden, gegen den der scheinbare Wert ϵ_{11} konvergiert, wenn die Flächen immer rauher werden, oder als der molekulare Wärmeleitungskoeffizient eines Gases zwischen absolut rauhen Oberflächen.

f) Ist der Akkomodationskoeffizient der einen Oberfläche a und der andere 1, so ist der scheinbare molekulare Wärmeleitungskoeffizient $\epsilon_{1\infty}$ mit ϵ verbunden durch die Gleichung

$$\epsilon_{1\infty} = a \epsilon.$$

g) Die drei Wärmeleitungskoeffizienten sind verbunden durch die Gleichung

$$\frac{2}{\epsilon_{1\infty}} = \frac{1}{\epsilon_{11}} + \frac{1}{\epsilon}.$$

h) Die durch die Einführung des Akkommodationskoeffizienten modifizierte kinetische Theorie wird in Anwendung gebracht auf die Wärmeüberführung zwischen zwei konzentrischen Glaszylindern. Die Theorie fordert, daß die Wärmemenge, die der innere Zylinder abgibt, in bekannter gesetzmäßiger Weise größer werden soll, wenn der Diameter des äußeren Zylinders in einem bekannten Verhältnis zunimmt, trotzdem die Dicke der Gasschicht, durch welche die Wärme geleitet wird, dabei auch zunimmt.

Die Messungen bestätigen die Theorie, und a war bei der glatten Glasoberfläche und Wasserstoff = 0,26. Der theoretische Wert von ϵ ist bei 0° bei Wasserstoff = $10,968 \cdot 10^{-6}$ g-cal, woraus ϵ_{11} und $\epsilon_{1\infty}$ berechnet werden können.

i) Der Akkommodationskoeffizient einer porösen Gipsoberfläche ist ungefähr derselbe wie der einer Glasoberfläche.

k) Den Akkommodationskoeffizienten einer blanken und glatten Platinoberfläche findet man aus der Gleichung

$$a = \frac{\epsilon_{1\infty}}{\epsilon}$$

durch Messung der Wärmeabgabe von einem Platindraht, der in einer weiten Glasröhre ausgespannt ist. Für Wasserstoff ergibt sich bei 0° $a = 0,26$.

l) Bei Versuchen mit Wärmeabgabe von einem Wollastondraht stellte sich heraus, daß a vom Temperaturunterschied zwischen dem Draht und der umgebenden Glasröhre unabhängig ist. Es wurden fünf Messungen ausgeführt bei von 27° bis 134° variierenden Temperaturunterschieden. Die gefundenen Variationen von a wiesen keinen nennenswerten Gang auf, und die Messungen wurden mit einer solchen Genauigkeit ausgeführt, daß die mittlere Abweichung von dem Mittelwert nur 3 Promille davon betrug. Im ganzen ließen sich die scheinbaren molekularen Wärmeleitungskoeffizienten dünner Platindrähte und Platinbänder mit überraschend großer Genauigkeit messen.

m) Bei der Messung mit Wollastondraht stellte sich durch Benutzung verschiedener Bäder, in die die Glashülle des Drahtes eingebracht wurde, heraus, daß die Wärmeabgabe bei der Temperatur flüssiger Luft mehr als doppelt so groß ist wie

die bei 0° , was dem entspricht, daß die molekulare Wärmeleitung der Quadratwurzel der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist.

n) Ein Akkommodationskoeffizient von Wasserstoff nimmt bei Abkühlung von 0° bis -192° zu von 0,350 bis 0,423. Sein Temperaturkoeffizient ist somit $-0,001$. Die Verallgemeinerung dieses Resultates scheint jedoch nicht berechtigt.

o) Die Luftkühlung beim dünnen Wollastondraht (Durchmesser ca. 0,003 mm) ist bei hohen Luftdrücken sehr bedeutend. Beim Druck einer Atmosphäre Wasserstoff gibt der Draht ca. 20000 so viel Wärme ab durch Leitung wie durch Strahlung.

Beim Druckmessen durch die Wärmeabgabe sind äußerst dünne Drähte besonders zu empfehlen.

p) Bei Versuchen mit einem dünnen blanken, aber nicht ganz glatten Platinband (Doublié 0,001 mm Dicke) ergab sich bei Zimmertemperatur für Wasserstoff $\alpha = 0,36$. Bei Auftragung einer dünnen Schicht Platinschwarz nahm α bedeutend zu und bei Auftragung einer dicken Schicht verdoppelt α sich fast. Für Sauerstoff und Kohlensäure war α beim blanken Band etwas über 0,8 und beim stark platinieren Band fehlte α nur ca. 4 Proz. am absoluten Maximalwert 1. Indem man die Molekülstöße als rein mechanischen Prozeß mit einer dem Kosinusetz gemäß bestimmten Zurückwerfungsrichtung betrachtet, kann eine anscheinend ebene oder konvexe Fläche kaum einen höheren Wert von α erreichen als eben den für Platinschwarz in Sauerstoff und Kohlensäure gefundenen.

Man kann die vorgefundenen Übereinstimmungen als ein Anzeichen der Richtigkeit der Theorie betrachten, speziell aber der aufgestellten Abhängigkeit zwischen dem molekularen Leitungsvermögen und den beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v , davon herrührend, daß Atomenergie und translatorische Energie unabhängig voneinander zwischen den Molekülen verteilt sind.

Maxwells Verteilungsgesetz wird bestätigt.

Die mit verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen von α stimmen in den untersuchten Fällen mit der Annahme überein, daß je größer das Molekulargewicht des Gases, je größer ist auch dessen Akkommodationskoeffizient.

q) Es ist anzunehmen, daß der Wärmeleitungskoeffizient eines Gases α bei hohen Drucken mit dem molekularen Wärmeleitungskoeffizienten verbunden ist durch die Näherungsformel

$$\alpha = k \varepsilon p \lambda,$$

wo k bei den verschiedenen Gasen ungefähr den gleichen Wert zu haben und ca. 1,90 zu sein scheint. p ist der Gasdruck in Dyn/cm² und λ die mittlere Weglänge in Zentimeter beim Druck p . Aus dieser Formel folgt, daß α wie ε nicht allein von der spezifischen Wärme des Gases bei konstantem Volumen, sondern auch von der spezifischen Wärme bei konstantem Druck abhängt, indem ε der Größe $c_p + c_v/c_p - c_v$ proportional ist. Für Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure, Helium und Argon paßt diese Formel besser als die, nach der die Wärmeleitung von c_v allein abhängig sein sollte.

r) Die von Warburg definierte Größe, der Temperatursprungkoeffizient γ , geltend für die Wärmeleitung zwischen Flächen, die groß sind und deren Entfernung groß ist im Vergleich mit der mittleren Weglänge, ist mit dem Akkommodationskoeffizienten a verbunden durch die Gleichung

$$\gamma = \frac{2-a}{2a} k \lambda,$$

wo k ca. 1,9 ist. Bei Wasserstoff und blanken glatten Flächen ist diese Größe ca. 7 mal so groß wie ihr Minimalwert, wenn $a = 1$.

3. Die Theorie der molekularen Wärmeleitung der Gase zwischen absolut rauhen Flächen.

Ein Gasmolekül von der Masse m und der translatorischen Geschwindigkeit c hat die lebendige Kraft $\frac{1}{2} m c^2$ und außerdem eine Energiemenge, die von der Atombewegung des Moleküls herrührt, falls es mehr als 1 Atom enthält. Wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, läßt sich diese Energiemenge kaum in die Rechnung in derselben Weise einführen, wie die von der translatorischen Bewegung herrührende Energie, weshalb wir erst diese allein betrachten wollen.

Wir wollen annehmen, daß die beiden Platten A_1 und A_2 (Fig. 1) absolut rauh sind (analog mit absolut schwarz im Verhältnis zu Lichtstrahlen), d. h. so beschaffen sind, daß

jedes Gasmolekül, das die Oberfläche einer der Platten trifft, in die Platte hineindringt und in deren Innern so viele Mal hin und zurück geworfen wird, daß das Molekül, wenn es die Platte verläßt, eine der Temperatur der Platte entsprechende mittlere Geschwindigkeit hat. In dem Falle darf man unzweifelhaft davon ausgehen, daß die Geschwindigkeiten der die Platte A_1 verlassenden Moleküle sich mit einer gewissen mittleren Geschwindigkeit Ω_1 nach Maxwells Gesetz verteilen, und daß die die Platte A_2 verlassenden Moleküle sich gleichfalls nach Maxwells Gesetz verteilen, aber mit einer anderen mittleren Geschwindigkeit Ω_2 .

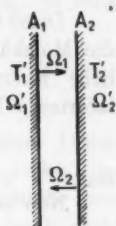


Fig. 1.

Finden sich in der Raumeinheit zwischen den Platten dN_1 Moleküle mit der Geschwindigkeit c_1 und Richtung von der Fläche A_1 hinweg, so empfängt 1 cm² der Platte A_2 von solchen Molekülen $\frac{1}{2} dN_1 c_1$ Stöße in der Sekunde. Wenn die Moleküle nicht wieder aus der Platte herauskämen, würde diese dadurch eine Energiesteigerung dE_1 erhalten, wo

$$dE_1 = \frac{1}{2} dN_1 c_1 \frac{1}{2} m c_1^2,$$

woraus folgt

$$E_1 = \frac{1}{2} m \int_{c_1=0}^{c_1=\infty} c_1^3 dN_1.$$

Nach Maxwells Verteilungsgesetz haben wir

$$dN_1 = \frac{4 N_1}{\sqrt{\pi} \alpha_1^3} c_1^2 e^{-\frac{c_1^2}{\alpha_1^2}} dc_1,$$

und somit

$$\int_{c_1=0}^{c_1=\infty} c_1^3 dN_1 = \frac{4 N_1 \alpha_1^3}{\sqrt{\pi}}.$$

wo α_1 die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, die mit der mittleren Geschwindigkeit Ω_1 durch die Gleichung

$$\alpha_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Omega_1$$

verbunden ist; somit ist

$$\int_{c_1=0}^{c_1=\infty} c_1^3 dN_1 = \frac{\pi}{2} N_1 \Omega_1^3 \quad \text{und} \quad E_1 = \frac{\pi}{8} m N_1 \Omega_1^3.$$

Analog hiermit empfängt die Platte A_1 pro cm^2 in der Sekunde eine Energiesteigerung E_2 , wo

$$E_2 = \frac{\pi}{8} m N_2 \Omega_2^3.$$

Diese Größe muß dieselbe sein, die abgegeben wird, wenn die Moleküle die Platte A_2 verlassen, weshalb deren tatsächliche Energiesteigerung pro cm^2 in der Sekunde E_T (translatorische Energie)

$$E_T = \frac{\pi}{8} m (N_1 \Omega_1^3 - N_2 \Omega_2^3)$$

ist.

Nun ist, wie ich früher gezeigt habe¹⁾,

$$N_1 \Omega_1 = N_2 \Omega_2 = \frac{1}{2} N \Omega,$$

wo N die Anzahl von Molekülen in jedem Kubikzentimeter und Ω die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in dem die Platten umgebenden Raum ist. Also hat man

$$(1) \quad E_T = \frac{\pi}{16} N m \Omega (\Omega_1^2 - \Omega_2^2).$$

Nun ist

$$\Omega = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{273}} \frac{1}{\sqrt{\rho_0}},$$

wo T die absolute Temperatur des Gases in dem die Platten umgebenden Raum, ρ_0 das spezifische Gewicht des Gases bei der Temperatur $T = 273^\circ$ und dem Druck 1 Dyn/cm^2 ist. Wird dies nebst den analogen Ausdrücken von Ω_1 und Ω_2 in den Ausdruck von E_T eingesetzt, so hat man

$$(2) \quad E_T = \sqrt{\frac{2}{\pi}} p \frac{1}{\sqrt{\rho_0}} \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{273} T}.$$

In dieser Formel bedeuten T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen der Platten A_1 und A_2 , T die Temperatur des umgebenden Gases. E_T ist hier in Erg und p in Dyn/cm^2 angegeben.

Wir gehen nun zur Berechnung der Energiemenge über, welche aus dem Grunde zwischen den Platten übergeführt

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 32. p. 818. 1910.

wird, daß die Moleküle nicht nur translatorische Energie überführen, sondern auch von den Atombewegungen in den Molekülen herrührende Energie. Hat eine gegebene Gewichtsmenge eines Gases die von den translatorischen Bewegungen herrührende Molekularenergie e_1 und die Atomenergie e_2 , so setzt man bekanntlich

$$\frac{e_1 + e_2}{e_1} = k, \text{ wo } k = \frac{\frac{3}{2}}{\frac{c_p}{c_v} - 1},$$

wo c_p und c_v die spezifische Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volum bezeichnen. Man hat also $e_2 = (k - 1)e_1$. Wenn man nun daraus schließen dürfte, daß dasselbe von jedem einzelnen Molekül gilt, dessen translatorische Energie $\frac{1}{2} m c^2$ ist, würde die ganze Energie desselben $\frac{1}{2} m k c^2$ sein, und man hätte dann nur den oben gefundenen Wert von E_T mit k zu multiplizieren, um die ganze durch Wärmeleitung übergeführte Energiemenge zu erhalten.

Dieser Schluß scheint mir jedoch nicht berechtigt, denn betrachten wir zwei Moleküle, die vor dem Zusammenstoß gleich große translatorische Geschwindigkeiten und gleich viel Atombewegungsenergie besitzen, so können wir uns denken, daß sie in einer solchen Weise gegeneinander stoßen, daß ihre translatorischen Geschwindigkeiten z. B. durch einen zentralen Stoß nicht verändert werden. Es besteht nun auch die Möglichkeit, daß die Atombewegungen unverändert bleiben, aber auch nur die Möglichkeit, denn beim Zusammenstoß können die Atome in den Molekülen im Verhältnis zum Schwerpunkt und der Bewegungsrichtung des Moleküls in vielen verschiedenen Weisen orientiert sein und sehr verschiedene Geschwindigkeiten haben, die wir uns nur in ganz besonderen Fällen als durch den Stoß unverändert vorstellen können. Bei einem Stoß wie dem erwähnten wird daher in der Regel eine Vermehrung der Atomenergie des einen Moleküls und eine ebenso große Verminderung der Atomenergie des anderen Moleküls stattfinden. Mit anderen Worten, das Verhältnis zwischen der translatorischen Energie und der Energie der Atombewegungen ist in jedem der beiden Moleküle geändert worden, wohl aber ist in den beiden Molekülen zusammengenommen in diesem Fall das Verhältnis ungeändert geblieben.

Ich finde es am natürlichsten, anzunehmen, daß die beiden Energieformen voneinander ganz unabhängig zwischen den verschiedenen Molekülen verteilt sind, aber doch so, daß der mittlere Wert des einen dem mittleren Wert des anderen proportional ist. In dem Falle bemerkt man, daß die Platte A_3 pro cm^2 in der Sekunde $\frac{1}{2} dN_1 c_1$ Stöße empfängt, und daß jedes der stoßenden Moleküle durchschnittlich die translatorische Energie $\frac{1}{2} m G_1^2$ enthält, wo G_1^2 den mittleren Wert der Geschwindigkeitsquadrate der einzelnen Moleküle bezeichnet. Da die Energie der Atombewegungen dem $(k-1)$ fachen der translatorischen Energie gleich ist, so ist sie für jedes Molekül durchschnittlich $\frac{1}{2} m G_1^2 (k-1)$ und für alle pro cm^2 in der Sekunde stoßenden Moleküle also

$$dE_1' = \frac{1}{2} m G_1^2 (k-1) c_1 dN_1,$$

woraus folgt

$$E_1' = \frac{1}{2} m G_1^2 (k-1) \int_{c_1=0}^{c_1=\infty} c_1 dN_1.$$

Nun ist

$$\int_{c_1=0}^{c_1=\infty} c_1 dN_1 = \Omega_1 N_1,$$

wo Ω_1 die mittlere Geschwindigkeit ist, und somit ist

$$E_1' = \frac{1}{2} m G_1^2 (k-1) \Omega_1 N_1.$$

In ähnlicher Weise erhält man

$$E_2' = \frac{1}{2} m G_1^2 (k-1) \Omega_2 N_2,$$

woraus sich die übergeführte Energiemenge E_A ergibt:

$$E_A = \frac{1}{2} m (k-1) (G_1^2 \Omega_1 N_1 - G_2^2 \Omega_2 N_2).$$

Nun ist

$$N_1 \Omega_1 = N_2 \Omega_2 = \frac{1}{2} N \Omega,$$

also

$$(3) \quad E_A = \frac{1}{8} N m \Omega (k-1) (G_1^2 - G_2^2).$$

Setzen wir

$$\Omega = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{273}} \frac{1}{\sqrt{q_0}} \quad \text{und} \quad G^2 = 3 \frac{T}{273} \frac{1}{q_0},$$

so ist

$$E_A = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{2}{\pi}} (k-1) p \frac{1}{\sqrt{q_0}} \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{273 T}}.$$

Im Gegensatz zur übergeführten translatorischen Energie E_T könnte die Energiemenge E_A in ähnlicher Weise mittels der bekannten Werte der spezifischen Wärme der Gase bei konstantem Volum berechnet sein.

Hätte ich bei der Berechnung der Größe E_T dieses Verfahren benutzt, so hätte ich einen Wert von E_T gefunden, der genau $\frac{2}{3}$ von dem ausmacht, der früher bei konsequenter Berücksichtigung von Maxwells Verteilungsgesetz gefunden wurde. Hieraus geht deutlich hervor, daß das Verteilungsgesetz bei der Berechnung der übergeführten Energiemenge eine sehr wesentliche Rolle spielt, und es ist somit notwendig, klar zu machen, ob Maxwells Geschwindigkeitsverteilungsgesetz überhaupt auf den vorliegenden Fall angewendet werden darf. Bei der Berechnung der Radiometerkräfte hat das Verteilungsgesetz dagegen keine Bedeutung, wenn nur das Verhältnis G^2/Ω den nämlichen Wert in jeder Molekülgruppe hat.

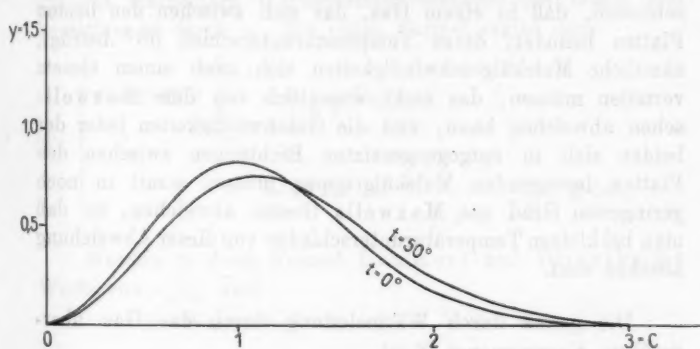


Fig. 2.

Ogleich man nicht voraussetzen kann, daß Maxwells Gesetz für jede der beiden Molekülgruppen, die sich nach der einen oder nach der anderen Platte bewegen, eine strenge Gültigkeit besitzt, ist doch leicht einzusehen, ob es eine hinreichende Annäherung ergibt. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich in Fig. 2 das Gesetz in einigen konkreten Fällen graphisch dargestellt. Die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle sind als Abszisse eingetragen, indem die Einheit der

Geschwindigkeit die wahrscheinlichste Geschwindigkeit $\alpha_{t=0}$ in einem Gase ist, das die Temperatur $t = 0^\circ \text{C.}$ hat. Als Ordinate y ist die Größe

$$y = \frac{1}{N} \frac{dN}{dc} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a} \frac{c^3}{\alpha^3} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}$$

angeführt für zwei Werte von α , nämlich $\alpha = 1$, der Temperatur $t = 0^\circ \text{C.}$ entsprechend, und $\alpha = 1,088$, der Temperatur $t = 50^\circ \text{C.}$ entsprechend. Man erhält dann die beiden eingezeichneten Verteilungskurven, die bei den gewählten Koordinateneinheiten beide den Flächeninhalt 1 haben.

Man wird bemerken, daß das den beiden Kurven gemeinsame Areal $^{11}/_{12}$ ist, was bedeutet, daß man, wenn ein Gas von 0° auf 50° erwärmt wird, die Verhältnisse so betrachten kann, als ob nur der Bruchteil $^{1}/_{12}$ sämtlicher Moleküle eine größere Geschwindigkeit erhält, während der ganze Rest unveränderte Geschwindigkeiten behält. Daraus kann man schließen, daß in einem Gas, das sich zwischen den beiden Platten befindet, deren Temperaturunterschied 50° beträgt, sämtliche Molekülgeschwindigkeiten sich nach einem Gesetz verteilen müssen, das nicht wesentlich von dem Maxwell'schen abweichen kann, und die Geschwindigkeiten jeder der beiden sich in entgegengesetzten Richtungen zwischen den Platten bewegendenden Molekülgruppen müssen somit in noch geringerem Grad von Maxwells Gesetz abweichen, so daß man bei kleinen Temperaturunterschieden von dieser Abweichung absehen darf.

Die ganze durch Wärmeleitung durch das Gas übergeführte Energiemenge E ist

$$E = E_T + E_A$$

oder

$$E = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (1 + \frac{3}{4}(k-1)) p \frac{1}{\sqrt{q_0}} \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{273 T}},$$

$$\text{oder da } k = \frac{\frac{3}{2}}{c_p/c_v - 1}$$

$$(4) \quad E = \frac{1}{4} \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} E_T = \frac{1}{4} \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \sqrt{\frac{2}{\pi}} p \frac{1}{\sqrt{q_0}} \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{273 T}}.$$

Werden die Zahlenfaktoren ausgerechnet, und wird statt ϱ_0 das Molekulargewicht M eingeführt, so hat man, indem

$$\varrho_0 = \frac{1409,2}{32} 10^{-12} M$$

$$E = 1819,2 \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} p \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{MT}} \text{ (Erg)},$$

oder indem $1 \text{ g-cal.} = 41,86 \cdot 10^6 \text{ Erg}$

$$(5) \quad E = 43,46 \cdot 10^{-6} \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} p \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{MT}} \text{ (g-cal.)}$$

Wegen der durch die Wärmestrahlung abgegebenen Wärmemenge und eines nicht zu vermeidenden Gasresidiums, kann E schwerlich direkt gemessen werden. Dagegen kann $\Delta E / \Delta p \Delta T$ mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Diese Größe nenne ich das molekulare Wärmeleitungsvermögen des Gases und bezeichne es durch ε . Die obige Formel ergibt dann

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \varepsilon &= 1819,2 \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \frac{1}{\sqrt{MT}} \text{ (Erg)} \\ &= 43,46 \cdot 10^{-6} \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \frac{1}{\sqrt{MT}} \text{ (g-cal.)} \end{aligned} \right.$$

Werden in diese Formel Lummers und Pringsheims Werte von c_p/c_v , also

$$\text{für Wasserstoff } M = 2, \quad \frac{c_p}{c_v} = 1,4084,$$

$$\text{für Sauerstoff } M = 32, \quad \frac{c_p}{c_v} = 1,3977$$

$$\text{und für Kohlensäure } M = 44, \quad \frac{c_p}{c_v} = 1,2995$$

eingesetzt, so hat man

$$\varepsilon \text{ (Wasserstoff)} = 10,968 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}} \text{ (g-cal.)},$$

$$\varepsilon \text{ (Sauerstoff)} = 2,803 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}} \quad "$$

$$\varepsilon \text{ (Kohlensäure)} = 3,045 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}} \quad "$$

4. Die Theorie der molekularen Wärmeleitung der Gase zwischen unvollständig rauhen Flächen.

Der Akkommodationskoeffizient α .

Die angestellten Versuche zeigen, daß die übergeführten Wärmemengen geringer sind als die berechneten, weshalb wir annehmen, daß den die warme Platte verlassenden Molekülen ein gewisser Betrag fehlt, um der Temperatur der warmen Platte entsprechende Geschwindigkeiten zu haben, wogegen die die kalte Platte verlassenden Moleküle größere Geschwindigkeit haben als die der Temperatur der kalten Platte entsprechende. Sind in den beiden sich in entgegengesetzter Richtung bewegendenden Molekülgruppen die mittleren Geschwindigkeiten Ω_1 und Ω_2 , und, wenn jede von den Gruppen mit der von ihr verlassenen Platte im Temperaturgleichgewicht wäre, Ω_1' und Ω_2' , und ist $\Omega_1^2 - \Omega_2^2 = k_1 (\Omega_1'^2 - \Omega_2'^2)$, so wird aus Gleichung (1)

$$E_T' = \frac{\pi}{16} N m \Omega k_1 (\Omega_1'^2 - \Omega_2'^2).$$

Der Temperaturunterschied zwischen den Platten ($T_1' - T_2'$) ist indessen nun bei der Leitung zwischen den unvollständig rauhen Flächen durch $\Omega_1'^2 - \Omega_2'^2$ bestimmt, in derselben Weise wie er bei den absolut rauhen Flächen durch $\Omega_1^2 - \Omega_2^2$ bestimmt war, woraus folgt, daß

$$E_T' = k E_T,$$

woraus folgt, daß der Wärmeleitungskoeffizient ε_1 zwischen den unvollständig rauhen Flächen mit dem Wärmeleitungskoeffizienten ε zwischen absolut rauhen Flächen durch die Gleichung

$$\varepsilon_1 = k \varepsilon = \frac{\Omega_1^2 - \Omega_2^2}{\Omega_1'^2 - \Omega_2'^2} \varepsilon$$

verbunden ist.

Ist die mittlere Geschwindigkeit Ω_1 der die Platte A_1 verlassenden Moleküle nicht ausschließlich durch die Temperatur dieser Platte (Ω_1) bestimmt, kann man sie sich außerdem nur von der mittleren Geschwindigkeit Ω_2 abhängig denken, welche die Moleküle vor dem Stoß besaßen.

Ist diese Abhängigkeit bestimmt durch

$$\Omega_1 = a \Omega_1' + b \Omega_2,$$

so müssen a und b so beschaffen sein, daß $\Omega_1 = \Omega_2$ wird, wenn Ω_1' dies ist. Dies ergibt $b = 1 - a$, also

$$(7) \quad \Omega_1 = \Omega_2 + a(\Omega_1' - \Omega_2).$$

Sind die beiden Platten sehr groß im Verhältnis zu ihrer Entfernung, und ist ihre Oberflächenbeschaffenheit einander ganz gleich, so muß a bei Stößen gegen beide Platten die gleiche Größe haben, also auch

$$\Omega_2 = \Omega_1 + a(\Omega_2' - \Omega_1).$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen bekommen wir die Gleichung $\Omega_1 + \Omega_2 = \Omega_1' + \Omega_2'$, deren Richtigkeit ich früher durch Versuche bestätigt habe.¹⁾ Durch Subtraktion ergeben die beiden Gleichungen

$$\Omega_1 - \Omega_2 = \frac{a}{2-a} (\Omega_1' - \Omega_2').$$

Wird diese Gleichung mit der vorhergehenden multipliziert, so haben wir

$$\Omega_1^2 - \Omega_2^2 = \frac{a}{2-a} (\Omega_1'^2 - \Omega_2'^2).$$

Wird dieser Ausdruck mit dem früher angeführten verglichen, so haben wir $k = a/2 - a$; a bezeichne ich als den *Akkommodationskoeffizienten*; daß dessen Größe für die durch das Gas übergeführte Wärmemenge von entscheidender Bedeutung ist, ist leicht zu ersehen.

Den Wärmeleitungskoeffizienten zwischen zwei großen und gleichmäßig beschaffenen Platten nenne ich ε_{11} ; er ist dann bestimmt durch die Gleichung

$$(8) \quad \varepsilon_{11} = \frac{a}{2-a} \varepsilon.$$

Aus dieser Gleichung könnte man a bestimmen, wenn ε_{11} durch Versuche bestimmt würde, während ε sich aus dem durch Gleichung (6) auf theoretischem Wege gefundenen Wert ergibt, unter der Voraussetzung, daß man von der Richtigkeit der aufgestellten Theorie überzeugt sein könnte. Indessen ist

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 32. p. 815. 1910.

eine direkte Messung der Größe ϵ_{11} schwer, und außerdem ist es überhaupt von Interesse, die Gültigkeit der Formeln zu prüfen, indem man untersucht, ob sie bei den Versuchen passen, bei denen der Akkommodationskoeffizient a in bekannter Weise geändert wird.

Trifft ein Gasmolekül einen festen Körper, so ist es möglich, daß das Molekül zwischen die Moleküle des festen Körpers hindringt und dadurch eine andere Geschwindigkeit erhält, ehe es den Körper wieder verläßt. Hat der feste Körper eine solche Form, daß das Molekül, wenn es, nachdem es gegen den Körper gestoßen und wieder eine merkbare Strecke von der Oberfläche weggekommen ist, nicht mehr zum Körper zurückkehren kann, bevor es gegen einen anderen Körper gestoßen ist, so sagen wir, daß jedes Molekül durchschnittlich einmal, und zwar nur einmal gegen den erstgenannten Körper stößt, wie verwickelt der Stoß auch sein möchte. Dies wird eben in dem betrachteten Falle geschehen, wo die Moleküle zwischen zwei ebenen Oberflächen hin und her fahren, weshalb der Wärmeleitungskoeffizient in diesem Falle durch ϵ_{11} bezeichnet wird.

Hat indessen der eine Körper eine kugelige oder zylindrische Form, während der zweite Körper den ersteren umgibt, werden sämtliche Moleküle nur einmal gegen den inneren Körper, aber einige werden mehrere Male gegen den äußeren stoßen. Ist der Durchmesser des inneren kugeligen oder zylindrischen Körpers verschwindend klein im Verhältnis zum Durchmesser des umgebenden, so stoßen die Moleküle ∞ viel Mal gegen diesen im Verhältnis zu jedem Stoß gegen den inneren Körper. Hieraus folgt, daß nach Stößen gegen den inneren Körper A_2

$$\Omega_2 = \Omega_1 + a(\Omega_2' - \Omega_1),$$

da die Oberfläche des inneren Körpers der gleichen Beschaffenheit ist, wie die Oberfläche der vorhin betrachteten zwei Platten. Dagegen werden die sich nach unendlich viel Stößen gegen den äußeren Körper dem inneren nähernden Moleküle die Geschwindigkeit Ω_2 haben, die durch

$$\Omega_1 = \Omega_1'$$

bestimmt ist, was

$$\Omega_2 - \Omega_1 = a(\Omega_2' - \Omega_1')$$

ergibt.

In diesem Falle wird nicht $\Omega_2 + \Omega_1 = \Omega_2' + \Omega_1'$ sein; ist aber der Temperaturunterschied der beiden Platten nur klein, so ist $\Omega_2 - \Omega_1$ verschwindend klein im Verhältnis zu Ω , und die Gleichung gilt somit mit hinlänglicher Genauigkeit, so daß

$$\Omega_2^2 - \Omega_1^2 = a(\Omega_2'^2 - \Omega_1'^2).$$

Ist der Temperaturunterschied der beiden Körper nicht klein, so hat man den vollständigen Ausdruck

$$\Omega_2^2 - \Omega_1^2 = a(\Omega_2'^2 - \Omega_1'^2)F,$$

wo

$$F = \frac{2 \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'} + a - a \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'}}{1 + \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'}}.$$

Wenn $a < 1$ und $\Omega_1'/\Omega_2' < 1$ ist, so ist $F < 1$ und kann, wenn Ω_1' und Ω_2' voneinander recht verschieden sind, einen von Eins bedeutend abweichenden Wert erhalten. Wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, ist F bei jedem der untersuchten Temperaturunterschiede konstant gleich 1, weshalb es natürlich ist, die Größe a durch die Gleichung

$$\Omega_2^2 = \Omega_1^2 + a(\Omega_1'^2 - \Omega_1^2)$$

zu definieren, wodurch man, wenn $\Omega_1 = \Omega_1'$ ist, direkt

$$\Omega_2^2 - \Omega_1^2 = a(\Omega_2'^2 - \Omega_1'^2)$$

erhält, mit konstantem a für jeden Temperaturunterschied geltend. Hieraus folgt, daß der Wärmeleitungskoeffizient $\varepsilon_{1\infty}$ zwischen einem kleinen Körper und einer großen umgebenden Hülle durch

$$(9) \quad \varepsilon_{1\infty} = a\varepsilon$$

bestimmt wird.

Man hat also auch $\varepsilon_{1\infty} = (2 - a)\varepsilon_{11}$, während die drei Wärmeleitungskoeffizienten durch die Gleichung

$$(10) \quad \frac{2}{\varepsilon_{1\infty}} = \frac{1}{\varepsilon_{11}} + \frac{1}{\varepsilon}$$

verbunden sind.

Betrachten wir nun wieder die Wärmeleitung zwischen zwei konzentrischen Zylindern, und nehmen wir an, daß die Oberflächen der beiden Zylinder, von der Größe abgesehen, einander ganz gleich sind. Der Akkommodationskoeffizient a wird dann bei Zurückwerfung vom inneren Zylinder dieselbe Größe haben, wie bei jeder einzelnen Zurückwerfung von dem äußeren.

Denken wir uns nun den speziellen Fall, daß jedes Molekül zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen gegen die innere Wand n mal gegen die äußere Wand stößt. In dem Falle wird ein mit dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit Ω_1^2 vom inneren Zylinder kommendes Molekül nach einem Stoß gegen den äußeren Zylinder A_1 die durch

$$\Omega_1'^2 = \Omega_2^2 + a(\Omega_1'^2 - \Omega_2^2)$$

bestimmte Geschwindigkeit Ω_1 haben, wo Ω_1' die Geschwindigkeit bezeichnet, die der Temperatur des äußeren Körpers entspricht. Die betrachtete Molekülgruppe, die jetzt die Geschwindigkeit Ω_1 erhalten hat, trifft wieder den äußeren Zylinder und erhält die Geschwindigkeit $\Omega_{(2)}$, die durch

$$\Omega_{(2)}^2 = \Omega_1'^2 + a(\Omega_1'^2 - \Omega_1^2)$$

bestimmt ist. Nach n solchen Stößen ist ihre Geschwindigkeit bestimmt durch

$$\Omega_{(n)}^2 = \Omega_{(n-1)}^2 + a(\Omega_1'^2 - \Omega_{(n-1)}^2),$$

oder

$$\Omega_{(n)}^2 = (1 - (1 - a)^n) \Omega_1'^2 + (1 - a)^n \Omega_2^2,$$

während infolge unserer Annahme die Geschwindigkeit Ω_2 , mit der die Moleküle den inneren Zylinder verlassen, durch

$$\Omega_2^2 = \Omega_{(n)}^2 + a(\Omega_2'^2 - \Omega_{(n)}^2)$$

bestimmt wird.

Aus diesen Gleichungen findet man

$$\Omega_{(n)}^2 - \Omega_2^2 = \frac{1 - (1 - a)^n}{1 - (1 - a)^{n+1}} a(\Omega_1'^2 - \Omega_2'^2),$$

woraus ϵ_{11} und $\epsilon_{1\infty}$ als spezielle Fälle, nämlich wenn $n=1$ und $n=\infty$, hervorgehen.

Nennen wir den Halbmesser des inneren Zylinders r und den des äußeren R , so haben wir, indem der Flächeninhalt des inneren Zylinders r/R von dem des äußeren beträgt,

infolge des Gesetzes von der Zurückwerfungsrichtung der Moleküle, daß jedes von der äußeren Fläche kommende Molekül die Wahrscheinlichkeit r/R besitzt, die innere zu treffen, und die Wahrscheinlichkeit $1 - r/R$, die innere zu verfehlen und noch einen oder mehrere Stöße gegen die äußere auszuführen, bevor es wieder die innere trifft, während alle die innere Fläche verlassenden Moleküle die Gewißheit besitzen, die äußere zu treffen.

Ein vom äußeren Zylinder kommendes Molekül hat die Wahrscheinlichkeit x_1 einmal und nur einmal gegen die äußere Wand zu stoßen, die Wahrscheinlichkeit x_2 dies zweimal und nur zweimal, und die Wahrscheinlichkeit x_n dies n mal und nur n mal zu tun, bevor es wieder den inneren Zylinder trifft. Man sieht nun, daß

$$x_1 = \frac{r}{R}, \quad x_2 = \frac{r}{R} \left(1 - \frac{r}{R}\right), \quad x_3 = \frac{r}{R} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^2, \quad \dots$$

$$x_n = \frac{r}{R} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{n-1}, \quad \dots \quad x_\infty = 0.$$

Wird eine $\Omega_{(n)}^2 - \Omega_2^2$ proportionale Energiemenge übergeführt, indem jedes Molekül für jeden Stoß gegen die innere Wand n mal gegen die äußere stößt, so ist die von der ganzen Gruppe bei n Stößen übergeführte Energiemenge $x_n (\Omega_{(n)}^2 - \Omega_2^2)$ proportional und somit die von sämtlichen Molekülen übergeführte Energie

$$\sum_{n=1}^{n=\infty} x_n (\Omega_n^2 - \Omega_2^2)$$

proportional.

Man findet also, daß der Wärmeleitungskoeffizient ε_{rR} zwischen den beiden Zylindern durch

$$\varepsilon_{rR} = \varepsilon \sum_{n=1}^{n=\infty} x_n \frac{1 - (1-a)^n}{1 - (1-a)^{n+1}} a,$$

oder durch

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \varepsilon_{rR} &= \varepsilon a \frac{r}{R} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1 - (1-a)^n}{1 - (1-a)^{n+1}} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{n-1} \\ &= \varepsilon a \left(1 - \frac{r}{R}\right) \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(1-a)^n}{1 - (1-a)^{n+1}} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{n-1} \end{aligned} \right.$$

bestimmt ist.

Bestimmt man nun auf experimentellem Wege ϵ_r durch zwei Versuche, indem in beiden Versuchen derselbe innere Zylinder behalten wird, während sich der Halbmesser des äußeren ändert, erhält man zwei Gleichungen wie die obigen, aus denen α und ϵ gefunden werden können.

Zu dieser Rechnung ist nun zu bemerken, daß vorausgesetzt worden ist, daß Maxwells Geschwindigkeitsverteilungsgesetz annähernde Gültigkeit besitzt. Daß es dies bei kleinen Temperaturunterschieden hat, leuchtet aus einer ähnlichen Betrachtung, wie der früher angewandten, ein, es mag aber doch hervorgehoben werden, daß Maxwells Gesetz nicht in jedem zylindrischen Raum mit völliger Exaktheit gelten kann, was man in folgender Weise einsehen kann. Denken wir uns die Oberfläche des inneren Zylinders vollkommen rauh, so daß alle Moleküle, nachdem sie gegen ihn gestoßen sind, von ihm ausgehen mit Geschwindigkeiten, die sich nach Maxwells Gesetz um den mittleren Wert Ω_1 exakt verteilen. Nehmen wir sodann an, daß die Oberfläche des äußeren Zylinders unvollständig rauh ist, wie z. B. eine Glasfläche, und nehmen wir an, daß es ungefähr denselben Halbmesser hat wie der innere Zylinder, so daß vorausgesetzt werden kann, daß die Gasmoleküle für jeden Stoß gegen die innere Fläche nur einmal gegen die äußere stoßen. Die Moleküle gehen dann von äußeren zum inneren Zylinder mit einer mittleren Geschwindigkeit Ω_1 , und wenn man die Regel aufstellen könnte, daß sie, wenn sie sich der Fläche mit der nach Maxwells Gesetz verteilten Geschwindigkeit nähern, diese auch demselben Verteilungsgesetz gemäß verlassen werden, wenn sie nur einmal anstoßen, muß die Geschwindigkeitsverteilung sich ändern, falls der äußere Zylinder größer, z. B. doppelt so groß wird wie der innere. Die Hälfte der vom inneren Zylinder kommenden Moleküle wird dann nämlich zu ihm zurückkehren nach einem einmaligen, und zwar nur einmaligen Stoß gegen den äußeren Zylinder, und die mittlere Geschwindigkeit dieser Moleküle wird wie oben Ω_1 sein, und die tatsächlichen Geschwindigkeiten werden sich exakt nach Maxwells Gesetz verteilen. Ein Viertel der Moleküle wird zwei Stöße gegen den äußeren Zylinder ausführen und eine andere mittlere Geschwindigkeit

erhalten als Ω_2 , aber die tatsächlichen Geschwindigkeiten dieser Gruppe werden sich der Voraussetzung gemäß nach Maxwells Gesetz verteilen.

Wie sich ergeben wird, erhalten wir mehrere Molekülgruppen der Beschaffenheit, daß sich innerhalb jeder einzelnen die Geschwindigkeiten nach Maxwells Gesetz verteilen, aber um verschiedene mittlere Geschwindigkeiten, und fassen wir alle diese Gruppen zusammen, muß Maxwells Gesetz aufgehört haben, exakt zu gelten, wenn auch die Molekülanzahl unendlich groß wäre.

Es darf den hergeleiteten Formeln also nur unter der Voraussetzung strenge Gültigkeit beigemessen werden, daß der Temperaturunterschied zwischen den beiden Zylindern verschwindend klein ist. Wie angeführt, habe ich auf experimentellem Wege keine Abweichung von Maxwells Verteilungsgesetz feststellen können.

Es wurde außerdem vorausgesetzt, daß a für mehratomige Gasen denselben Wert hat für die Atomenergie wie für die translatorische Energie. Diese Annahme ist wohl kaum berechtigt. Ich ziehe jedoch vor, vorläufig dabei stehen zu bleiben, anstatt neue Unbekannte oder neue Hypothese einzuführen, welche die Hauptgesichtspunkte doch nicht ändern dürfen. Überhaupt ist diese Arbeit nur zu betrachten als ein Schritt auf dem Wege, welche hoffentlich zur Aufklärung über die Energieauswechselung bei dem Stoß jedes einzelnen Moleküls führen wird.

5. Experimentelle Bestimmung der Wärmeüberführung zwischen zwei konzentrischen Zylinderflächen.

Die ersten Versuche wurden ausgeführt mit einem inneren Glaszylinder *A*, Fig. 3, bestehend aus einer dünnwandigen Glasröhre, die 10,4 cm lang war und deren äußerer Durchmesser 0,681 cm maß. Um die Glasröhre war so regelmäßig wie möglich eine Spirale gewickelt, von 0,008 cm dickem Platindraht in 76 Windungen. Die Röhre mit dem Platindraht wurde geglüht, so daß der Draht am Glase festschmolz, und es wurde besondere Sorge getragen, daß der Draht in seiner ganzen Länge festschmolz und also eine bedeutende Berührungsfläche mit dem Glase gemein hatte. Die Enden

des Platindrahtes wurden an anderen 0,015 cm dicken Platindrähten angeschweißt, von denen der eine durch die Glasröhre geleitet wurde. Diese Platindrähte waren am oberen Ende der Röhre festgeschmolzen und dienten teils zum Aufhängen der Glasröhre, teils als Zuleitung des elektrischen Stromes.

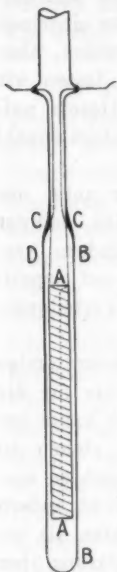


Fig. 8.

Die derart ausgestattete Glasröhre wurde in einer weiteren Glasröhre *B* aufgehängt, deren innerer Durchmesser in der ersten Versuchsreihe 0,93 cm betrug. Oben war diese Röhre eingeeengt, und die beiden Aufhängeplatindrähte wurden an *C* festgeschmolzen, um den Drähten während der verschiedenen Versuche möglichst dieselbe Temperatur zu sichern.

Nachdem mittels eines ähnlichen Apparates die Wärmeüberführung durch Wasserstoff bei niedrigem Druck bestimmt worden war, wurde die Oberfläche des inneren Zylinders und die innere Fläche der umgebenden Glasröhre mit einer dünnen Schicht von Gips bekleidet und die Wärmeüberführung aufs neue bestimmt. Sie schien sich wegen der porösen Oberfläche des Gipses etwas vergrößert zu haben; die Vergrößerung war aber nur eine geringe, und der Versuch führte zu keinem entscheidenden Ergebnis. Da es vorteilhaft zu sein schien, die Anzahl der Molekülzurückwerfungen von der einen Oberfläche in durchaus bekannter Weise ändern zu können, wurde sodann ein Apparat wie der beschriebene, aber ohne Gipsschicht in folgender Weise benutzt.

Mit dem Apparat von den angeführten Dimensionen und ohne Gipsbekleidung wurde eine Versuchsreihe mit Wasserstoff ausgeführt und dann die Glasröhre bei *D* übergeschnitten und durch eine andere ersetzt, deren innerer Durchmesser 3,22 cm betrug. Eine neue Versuchsreihe wurde dann in ähnlicher Weise ausgeführt wie die vorige, also mit ganz unveränderten Platindrähten und innerem Glaszylinder.

Die Oberfläche der Platindrahtspirale beträgt nur ca. $\frac{1}{16}$ der Glasoberfläche des inneren Zylinders, und da, wie späterhin

nachgewiesen werden wird, die Zurückwerfung der Moleküle von einer blanken Platinoberfläche vonstatten geht wie von Glas, kann man in diesem Zusammenhang die zylindrische Oberfläche der inneren Glasröhre als ganz aus Glas bestehend betrachten.

Der Apparat ist mit einem gläsernen Behälter von 3 Liter und einer Gaedepumpe verbunden. Zwischen Behälter und Pumpe ist ein Glasventil eingesetzt, wie es in Toepler-Hagens Quecksilberpumpen benutzt wird. Hat man die gewünschte Gasmenge in den Apparat eingeführt, wird dies Ventil geschlossen, und die Quecksilberdämpfe im Glasbehälter und Apparat werden durch Anbringung einer geschlossenen Seitenröhre in einer Mischung von Kohlensäureschnee und Benzin verdichtet.

Um den Gasdruck im Apparat in bekannter Weise zu ändern, wurde ein Pipettensystem¹⁾ angewendet wie das früher beschriebene, nachdem die Raumverhältnisse etwas verändert worden waren. Die Druckbestimmungen wurden an einem Mc Leods-Manometer kontrolliert, und der sehr geringfügige Anfangsdruck an einem absoluten Manometer gemessen.

Die Platindrahtspirale der inneren Glasröhre hatte bei 0° einen Widerstand von ca. 32 Ohm. Sie bildet den einen Zweig einer Wheatstoneschen Brücke, so daß ihr Widerstand gemessen und somit ihre Temperatur bestimmt werden kann. Der Messungsstrom dient zugleich zur Erwärmung der inneren Glasröhre, und seine Stärke wurde an einem in Serie mit dem Erwärmungsdraht eingeschalteten Präzisions-Milliamperemeter von Siemens & Halske gemessen.

Der Apparat wurde mit Wasserstoff gefüllt und in einem Wasserbad angebracht, dessen Temperatur mit Quecksilberthermometer gemessen wurde, und der Widerstand der Platindrähte wurde bestimmt. Sodann wurde das Wasserbad durch schmelzendes Eis ersetzt und der Widerstand aufs neue bestimmt.

Bei den eigentlichen Versuchen mit diesem Apparat war die äußere Glasröhre in schmelzendem Schnee angebracht, und da die Wärmeabgabe der inneren Glasröhre bei den sehr

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 32. p. 894. 1910.

niedrigen Drucken so außerordentlich gering ist, kann man mit hinlänglicher Annäherung annehmen, daß die innere Oberfläche der äußeren Glasröhre, sowie die Platinzuleitungsdrähte bei c die Temperatur 0° haben, während die ganze innere Glasröhre überall dieselbe Temperatur hat, wie die erwärmte Platindrahtspirale. Das Glas ist nämlich als ein sehr guter Wärmeleiter zu betrachten im Vergleich mit dem gasverdünnten Raum, durch den die Wärme hauptsächlich bei Strahlung transportiert wird.

Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß der Apparat erst so gut wie möglich leergepumpt wurde, worauf er mittels des Ventils von der Pumpe und Mc. Leods Manometer abgesperrt wurde. Die Quecksilberdämpfe wurden durch Ausfrierung entfernt, und der Widerstand der Platindrahtspirale, sowie die Stromstärke wurde gemessen, nachdem die Erwärmung so lange gedauert hatte (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde), daß der Widerstand der Platindrahtspirale sich nicht mehr änderte. Sodann wurde durch das Pipettensystem eine bekannte Menge Gas eingeführt und eine neue Messung ausgeführt.

In der Weise bekam ich eine Reihe zusammengehörender Werte des Druckes p und der in der Sekunde elektrisch entwickelten Wärmemenge, dividiert durch den Temperaturunterschied (ca. 50°) zwischen dem inneren und dem äußeren Glaszylinder. Nennen wir diese Wärmemenge q , so ergab sich aus der Tabelle dq/dp für $p = 0$, was also die Wärmemenge bezeichnet, die bei einer Temperaturdifferenz von 1°C. zwischen den Zylindern von jedem Dyn/cm^2 der Gase übergeführt wird. Dividieren wir diese Größe durch die Oberfläche des inneren Zylinders, haben wir also den Wärmeleitungskoeffizienten $\epsilon_{r,R}$.

Mit Wasserstoff wurden Versuche angestellt mit jeder der beiden äußeren Glasröhren. In jeder der beiden Versuchsgruppen wurde eine Reihe von 10 Messungen ausgeführt, indem der Druck zwischen zwei aufeinander folgenden Messungen um ca. 2 Dyn/cm^2 gesteigert wurde, und zwei andere ähnliche Reihen mit größeren Drucksteigerungen, nämlich ca. 5 Dyn/cm^2 und ca. 15 Dyn/cm^2 . Es zeigte sich, daß $\epsilon_{r,R}$ sich aus den angestellten Messungen mit recht guter Genauigkeit bestimmen ließ.

Wie angeführt, betrug der Temperaturunterschied zwischen dem inneren und äußeren Zylinder ca. 50°, welche Größe nicht ohne weiteres als verschwindend klein betrachtet werden kann im Vergleich mit den entsprechenden absoluten Temperaturen. Es wurde deshalb eine Messung der Differenz ΔQ der Wärmemengen angestellt, die beim Druck Δp und im Vakuum bei einer Reihe von verschiedenen Temperaturen ΔT übergeführt werden. Bei der engsten der äußeren Glasröhren fand ich:

Für Wasserstoff.

$$\Delta p = 5,5 \text{ Dyn/cm}^2.$$

ΔT	$\frac{\Delta Q}{\Delta T} \cdot 10^{-6} \frac{\text{g-cal.}}{\text{sec}}$
46,65	324
36,21	324
27,02	335
16,58	325
9,50	333

Das Resultat dieser Versuche ist also, daß die Wärmeleitung durch das Gas sich bei vermindertem Temperaturunterschied nicht merkbar ändert.

Durch die beschriebenen Messungen wurden folgende Werte der scheinbaren Wärmeleitungskoeffizienten ϵ_{rR} gefunden. Aus ihnen wurde die Größe y berechnet, indem

$$y = \frac{\epsilon_{(rR_2)} - \epsilon_{(rR_1)}}{\epsilon_{(rR_2)}}.$$

R_1 bedeutet Halbmesser der engen, R_2 Halbmesser der weiten äußeren Glasröhre.

$$\epsilon_{(rR_1)} = 1,87 \cdot 10^{-6} \text{ cal.} \quad \epsilon_{(rR_2)} = 2,45 \cdot 10^{-6} \text{ cal.} \quad y = 0,31.$$

Man sieht, daß die Wärmeüberführung pro Grad, Sekunde, Dyn/cm², cm² zunimmt, wenn die umgebende Röhre weiter wird, und es ist also in der Tat bestätigt worden, was theoretisch vorausgesetzt war, daß, je kleiner der Temperaturgradient durch Verdickung der Gasschicht wird, durch die die Wärme geleitet wird, je mehr Wärme geht durch die Gasschicht. Man muß es sich jedoch gleich klar machen, daß der

Begriff Temperaturgradient nicht in ähnlicher Weise angewendet werden kann, wie bei Wärmeleitung durch Gasschichten, deren Dicke groß ist im Vergleich mit der mittleren Weglänge der Moleküle.

Setzt man in Gleichung (11):

$$\frac{r}{R} a \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(1-a)^n}{1-(1-a)^{n+1}} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{n-1} = F(aR),$$

so wird die Gleichung

$$(12) \quad \varepsilon_{(rR)} = \varepsilon a (1 - F(aR))$$

und

$$(13) \quad y = \frac{F(aR_1) - F(aR_2)}{1 - F(aR_1)}.$$

Infolge der ausgeführten Messungen wird

$$\frac{r}{R_1} = 0,732 \quad \text{und} \quad \frac{r}{R_2} = 0,212$$

gesetzt, und wird außerdem der durch die Versuche gefundene Wert von y eingesetzt, so wird a aus der letzten Gleichung gefunden und sodann ε , das molekulare Leitungsvermögen der Gase zwischen absolut rauhen Flächen aus der Gleichung (12). Die folgende Zusammenstellung enthält die derart auf experimentellem Wege gefundenen Werte von a und ε nebst dem durch die kinetische Theorie bestimmten Wert von ε .

$$\begin{array}{ll} \text{Wasserstoff } a = 0,26 & \varepsilon \text{ (beobachtet) } 11,1 \cdot 10^{-6} \\ & \varepsilon \text{ (kin. Theorie) } 11,0 \cdot 10^{-6}. \end{array}$$

Die Übereinstimmung der beobachteten und der durch die kinetische Theorie berechneten Werte von ε ist also eine befriedigende. In der Tat ist sie besser als zu erwarten wäre, denn die Größe y wurde mit keiner großen prozentuellen Genauigkeit bestimmt, da die beiden Wärmeleitungskoeffizienten $\varepsilon_{(rR_1)}$ und $\varepsilon_{(rR_2)}$ wenig verschieden sind und da die Stromstärken mit Amperemeter gemessen wurden.

Man muß indessen berechtigt sein, aus den Versuchen zu folgern, daß die aufgestellte Betrachtungsweise in der Hauptsache korrekt ist. Gehen wir von den durch die kinetische Theorie gefundenen Werten von ε als richtig aus, so haben

wir also mittels der Gleichungen (8) und (9) für die drei verschiedenen Wärmeleitungskoeffizienten in Wasserstoff:

Leitung zwischen absolut rauhen Ober- flächen	Leitung zwischen Glas und absolut rauer Oberfläche	Leitung zwischen Glas und Glas
$\varepsilon \cdot 10^6 \text{ cal.}$	$\varepsilon \cdot 10^6 \text{ cal.}$	$\varepsilon \cdot 10^6 \text{ cal.}$
10,97	2,90	1,67

Hieraus geht deutlich hervor, welche bedeutende Rolle die Oberflächenbeschaffenheit der festen Körper bei der molekularen Wärmeleitung spielen wird. Wenn ein Paar absolut raue Oberflächen durch Glasflächen ersetzt werden, wird die Wärmeleitung des Wasserstoffes dadurch auf ca. $\frac{1}{7}$ erniedrigt. Danach wird man verstehen, daß es bei Wärmeleitungsversuchen in stark verdünntem Gase durchaus notwendig ist, sowohl den Akkommodationskoeffizienten als das gegenseitige Größen- und Formverhältnis der benutzten Oberflächen zu berücksichtigen.

6. Der Temperaturkoeffizient des Akkommodationskoeffizienten.

Die im folgenden zu besprechenden Messungen wurden alle mit Platindrähten oder Platinbändern ausgeführt, die in einer Glasröhre ausgespannt wurden. Die Temperatur der Glasröhre wurde durch das umgebende Bad bestimmt; die Temperatur des Platindrahtes oder -Bandes wurde durch den elektrischen Widerstand bestimmt, die Wärmeentwicklung durch Widerstand und Spannung im stationären Zustande.

Es zeigte sich bei einer Reihe von einleitenden Versuchen, daß die Änderung des Gasdrucks mit ganz unerwartet großer Genauigkeit unternommen werden konnte, und es war somit natürlich, die übrigen Messungen mit einer dementsprechenden Genauigkeit auszuführen. Das bisher angewendete Ampere-meter wurde daher durch einen Kompensationsapparat ersetzt, an dem der Spannungsunterschied zwischen den Zuleitungsdrähten des Platindrahtes oder des Platinbandes gemessen wurde.

Es zeigte sich, daß die Wärmemenge, welche der Draht oder das Band durch Strahlung abgibt, so außerordentlich gering ist, daß, auch wenn der Draht oder das Band 30 bis

100 tausendmal so lang wie dick wird, die Strecke mitten am Drahte oder Bande, wo die Temperatur als hinreichend konstant betrachtet werden kann, so kurz sein wird, daß man die in der Längsrichtung des Drahtes weggeleitete Wärmemenge als keine verschwindende betrachten darf an solchen Stellen des Drahtes oder Bandes, die in angemessener Entfernung voneinander liegen. Die gewöhnliche Methode mit Anbringung von Elektroden zur Messung von Spannungsunterschieden zwischen Stellen, die eine Strecke von den Enden des Drahtes oder Bandes entfernt liegen, wurde deshalb als weniger genau aufgegeben. Der Spannungsunterschied wurde zwischen den Enden des Drahtes selbst bestimmt, indem dafür Sorge getragen wurde, daß diese eine bekannte Temperatur hatten, so daß man mit Genauigkeit die Wärmemenge bestimmen konnte, welche der Draht durch Leitung durch die Enden verliert. Dadurch gewinnt man außerdem den Vorteil, daß man sehr dünne Drähte und Bänder benutzen kann.

Um diese Bestimmung auszuführen, muß man aber das Wärmeleitungsvermögen des benutzten Platins bei der Temperatur des Drahtes kennen. Es war indessen zweifelhaft, ob die vorliegenden Wärmeleitungsbestimmungen, die für besonders reines Platin gelten, in Anwendung gebracht werden könnten, und da mir außerdem keine Wärmeleitungsbestimmung bei der Temperatur flüssiger Luft bekannt ist, betrachtete ich es als am richtigsten, direkte Messungen anzustellen und die Bestimmungen in genauer Übereinstimmung mit der bei den übrigen Versuchen benutzten Methode auszuführen.

Bei den Versuchen wurde ein Stück Wollastondraht benutzt, das in einem kleinen Platinrahmen ausgespannt war, der, wie Fig. 4 zeigt, in eine Glasröhre eingesetzt wurde. Der Rahmen war aus 0,5 mm dickem Platindraht hergestellt, während die Zuleitungsdrähte eine Dicke von 0,15 mm hatten. Wo diese Drähte bei *a* und *b* mit dem Platinrahmen verbunden waren, waren sowohl dieser wie die dünnen Zuleitungsdrähte im Glase festgeschmolzen, damit man sicher sein konnte, daß der Platinrahmen die Temperatur des äußeren Bades annehme. Aus demselben Grunde waren die Zuleitungsdrähte so dünn. Besondere Sorge hierfür zu tragen, hatte sich bei

einigen einleitenden Versuchen als durchaus notwendig herausgestellt.

Der Apparat wurde in einer Mischung von Eis und Wasser angebracht und der Widerstand im Draht bei dieser Temperatur gemessen. Er war 29,495 Ohm. Die Länge des Drahtes war, mikroskopisch gemessen, $L = 0,396$ cm. Danach wurde die Querschnittsfläche des Drahtes $A = 0,1401 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ berechnet, indem der spezifische Widerstand des Platins durch Messung eines längeren und dickeren Drahtes, dessen Dimensionen genau gemessen werden konnten, bei 0° bestimmt wurde. Unter der Voraussetzung, daß der Draht zylindrisch sei, wird sein Durchmesser hieraus zu 0,000422 cm und sein Oberflächenareal zu 0,000538 cm^2 berechnet.

Der Apparat wurde luftleer gepumpt, die Quecksilberdämpfe wurden durch Ausfrierung entfernt und der Wollastondraht durch einen elektrischen Strom erwärmt. Der Spannungsunterschied zwischen den Enden des Drahtes wurde mittels des Kompensationsapparates bestimmt, indem der Widerstand der Zuleitungsdrähte im voraus gemessen worden war. Der Widerstand des Drahtes wurde an der Wheatstoneschen Brücke gemessen; es hatte sich nämlich herausgestellt, daß dies bequemer sei, als auch hier den Kompensationsapparat anzuwenden.

Um dem Draht, wenn der Apparat in Eiswasser angebracht war, die mittlere Temperatur $26,65^\circ$ zu geben, war eine Wärmeentwicklung von $0,705 \cdot 10^{-6} \text{ g-cal. pro Sek. pro Grad}$ erforderlich. Von dieser Wärmemenge geht indessen ein Teil durch Strahlung und durch Leitung durch das zurückgebliebenene Gas weg. Diese Wärmemenge stellte sich bei Versuchen mit einem ca. 25 mal so langen Draht derselben Art als $0,014 \cdot 10^{-6} \text{ g-cal. pro Sek. pro Grad}$ heraus. Diese Menge ist also sehr gering im Vergleich mit der Wärmemenge, die durch die Enden weg-



Fig. 4.

geleitet wird, was noch durch eine Steigerung des Gasdruckes um den Draht um einen bekannten Wert bestätigt wurde. Dadurch steigerte sich die Wärmeentwicklung, die nötig war, um die mittlere Temperatur aufrecht zu halten, nur ganz wenig. Die Wärmemenge, die durch die Enden des Drahtes weggeleitet wird, ist also $q = 0,691 \cdot 10^{-6}$. Hieraus finden wir das Wärmeleitungsvermögen des Drahtes α durch die Formel

$$q = 12 \frac{\alpha A}{L}.$$

Der Apparat wurde sodann mit flüssiger Luft umgeben und eine ähnliche Bestimmung unternommen, indem die mittlere Temperatur des Drahtes um $31,30^\circ$ wärmer als das Bad gehalten wurde. Die Temperatur der flüssigen Luft wurde mit Aräometer gemessen und war -193° . Der Widerstand des Drahtes stellte sich heraus als 8,880 Ohm. Die Wärmeentwicklung pro Sekunde und pro Grad Temperaturunterschied ergab sich als $0,565 \cdot 10^{-6}$ g-cal., während die Korrektion wegen Wärmeverlust durch Strahlung und Leitung durch das Gas bei dieser niedrigen Temperatur nur $0,00052 \cdot 10^{-6}$ g-cal. beträgt. Das Ergebnis der Versuche war also:

Wärmeleitungskoeffizient des Platins zwischen	0° u.	27°	$\alpha = 0,162$
"	"	"	"
"	"	"	"
"	"	"	"
	-193°	-162°	$\alpha = 0,138$

Man sieht also, daß der Wärmeleitungskoeffizient des Platins mit der Temperatur merkbar abnimmt. Vergleichshalber mag angeführt werden, daß Jäger und Disselhorst bei 18° $\alpha = 0,1664$ und bei 100° $\alpha = 0,1733$ fanden. Es scheint somit das Wärmeleitungsvermögen bei niedrigen Temperaturen schneller mit der Temperatur abzunehmen als bei hohen Temperaturen. Große Bedeutung darf jedoch dieser isolierten Beobachtung nicht beigemessen werden, die nur ausgeführt wurde, um mit Sicherheit für die Wärmemenge korrigieren zu können, die durch die Enden eines langen Drahtes weggeleitet wird, wenn der Draht ganz wie der hier benutzte in einem Bad mit niedriger Temperatur angebracht ist. Für Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten des Wärmeleitungsvermögens der Metalle scheint mir eine derartige Methode mit Verwendung meßbarer Drähte sehr empfehlenswert.

Durch die im vorigen Abschnitt besprochenen Versuche wurde das scheinbare molekulare Wärmeleitungsvermögen der Gase als der Grenzwert bestimmt, gegen den das Verhältnis $\Delta Q/\Delta p \Delta T$ konvergiert, wenn der Druck p sich 0 nähert. Wenn der Druck p sich bei jeder Gasauffüllung auch nur um einige Dyn/cm² änderte, so findet man doch, daß $\Delta Q/\Delta p$ bei wachsendem Druck merkbar abnimmt, da die mittlere Weglänge der Gasmoleküle sich derselben Größenordnung nähert wie die Entfernung zwischen den Körpern, zwischen denen die Gasmoleküle die Wärme überführen. Zu erwarten ist indessen, daß das erwähnte Verhältnis, wenn die Wärme von einem Platindraht abgegeben wird, dessen Durchmesser nur wenige Tausendstel Millimeter beträgt, sich bis auf recht bedeutende Drucke konstant erhalten muß, da die mittlere Weglänge in dem Falle als sehr groß im Vergleich mit dem Drahtdurchmesser betrachtet werden und der ganzen Gasmasse dann die Temperatur der umgebenden Röhre beigelegt werden kann, welche Dimensionen diese Röhre auch haben mag. Dann ist es sicher, daß praktisch gesprochen alle den Draht treffenden Moleküle eine der Temperatur der umgebenden Röhre entsprechende mittlere Geschwindigkeit haben, indem kein vom Draht kommendes Molekül annehmbar zu demselben zurückkehren wird, bevor es eine sehr große Anzahl Mal gegen andere Moleküle oder gegen die äußere Wand gestoßen ist.

Das im theoretischen Abschnitt Entwickelte findet direkte Anwendung auf diesen Fall, und die Theorie gestaltet sich hier besonders einfach, indem man die vom Draht zurückgeworfenen Moleküle nach den Gesetzen der molekularen Effusion als aus der Oberfläche des Drahtes herauskommend betrachten kann, während der Druck in der Gasmasse sich bei Erwärmung des Drahtes nicht merkbar ändert.

Bei dem folgenden Versuch wurde ein Wollastondraht benutzt, dessen Länge so groß war, daß die Wärmemenge, die durch die Enden des Drahtes weggeleitet wird, nur einen geringen Teil der Wärmemenge ausmacht, die durch Strahlung und Leitung durch die Oberfläche des Drahtes weggeht. Die Länge des benutzten Drahtes war $L = 9,67$ cm. Der Draht wurde in einem Platinrahmen mit dünnen Zuleitungsdrähten

in ganz derselben Weise angebracht, wie der zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens des Platins angewendete Wollastondraht.

Die vom Apparat zu Pumpe, Pipettensystem und Manometer führende Röhre war an einer Strecke auf einen Durchmesser von 0,053 cm verengert, damit man mit größerer Sicherheit für den thermischen Molekulardruck korrigieren konnte, der fast die Hälfte des gemessenen Druckes betrug, wenn der Apparat in flüssiger Luft angebracht wurde.

Die Temperatur des Drahtes wurde durch seinen Widerstand bestimmt, nachdem Messungen mit 1 cm Wasserstoffdruck im Apparat bei Bädern von 100°, 0°, -80°, -192° eine Reihe von Werten des Widerstandes ergeben hatten.

Es wurden Versuche mit Wasserstoff ausgeführt, indem als äußere Bäder eine Mischung von Eis und Wasser, eine Mischung von Kohlensäureschnee und Benzin und schließlich flüssiger Luft benutzt wurde.

Der Druck p_i wurde mittels des früher beschriebenen Pipettensystems bestimmt. Der Anfangsdruck wurde gleich Null gesetzt, da die Kenntnis seiner absoluten Größe nur geringe Bedeutung hat. Er war übrigens sehr klein, da die Quecksilberdämpfe bei allen Versuchen ausgefroren wurden.

In einem einzelnen Falle wurde der Anfangsdruck am absoluten Manometer gemessen; er betrug 0,1 Dyn/cm².

Da der Apparat nicht dieselbe Temperatur hat wie die Umgebungen, so wird indessen der Druck um den Draht ein anderer sein als derjenige, der mittels des Pipettensystems bestimmt wird, da der thermische Molekulardruck einen Druckfall in der engeren Verbindungsrohre bewirkt, wo der Temperaturfall stattfindet. Der Druck p_i im Apparate bei der absoluten Temperatur T_1 wird aus dem bei der Temperatur T_2 gemessenen Druck p_i berechnet durch die Formel

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{2R}{\lambda}} \frac{dT}{T}.$$

In dieser Formel werden $2R = 0,053$ gleich dem Durchmesser der engen Röhre gesetzt, in der der Temperaturübergang stattfand. Die mittlere Weglänge $\lambda_{p,T}$ beim Druck p

und der Temperatur T kann, da λ_0 eine Konstante ist, angesetzt werden als

$$\lambda_{p,T} = \lambda_0 \eta_T \sqrt{T} \frac{1}{p}.$$

In diesem Ausdruck hat indessen $\sqrt{T/p}$ annäherungsweise denselben Wert an jeder Stelle der Röhre, woraus folgt, daß die mittlere Weglänge dem Koeffizienten η_T der inneren Reibung bei der Temperatur T proportional gesetzt werden kann.

Hieraus wurde gefunden

$$\lambda_{-78,7^\circ} = \lambda_{16^\circ} \frac{760}{877} \quad \text{und} \quad \lambda_{-191^\circ} = \frac{374}{877} \lambda_{16^\circ},$$

während λ_{16} für Wasserstoff gleich $20,0/p_i$ gesetzt würde, wo p_i der mittels des Pipettensystems bestimmte Druck ist, der sich auch im obersten Ende der engen Röhre findet, indem der Rauminhalt des Apparates verschwindend klein war im Vergleich mit dem ca. 3 Liter großen Raum, mit dem er in Verbindung stand. Bei der Integration des Ausdrucks von dp/p wurde λ konstant und der mittleren Zahl seines Wertes bei 15° und seines Wertes im untersten kalten Teil der engen Röhre gleich gesetzt. Die Integration ergibt nun

$$\frac{p_i}{p_a} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2R}{\lambda}},$$

wo

$$\frac{2R}{\lambda} = 0,00284 p_i,$$

wenn das Bad aus Kohlensäureschnee besteht, und

$$\frac{2R}{\lambda} = 0,00371 p_i,$$

wenn das Bad aus flüssiger Luft besteht.

Eine entsprechende Formel wurde benutzt, als das Bad aus einer Mischung von Eis und Wasser bestand, aber in diesem Falle betrug die Korrektur nur ca. 3 Proz. des Wertes.

Die im Drahte entwickelte Wärmemenge Q g-cal./Sek. wurde aus der Formel

$$Q = \frac{e^2}{4,186 w}$$

bestimmt, wo e der am Kompensationsapparat gemessene Spannungsunterschied abzüglich des Spannungsverlustes in den Zuleitungsdrähten, und w der in jeder Versuchsreihe konstant gehaltene Widerstand des Drahtes ist. Ein Teil Q_2 der so gefundenen Wärmemenge geht indessen weg durch die Enden des Drahtes und muß daher abgezogen werden, um die Menge Q_1 zu finden, die durch Strahlung und Leitung durch das Gas weggeht.

Eine einfache Rechnung zeigt, daß, wenn der mittlere Wert des Unterschiedes zwischen den Temperaturen des Drahtes und der Umgebungen Δt^0 ist (indem die Temperatur des Drahtes an verschiedenen Stellen verschieden ist) und wenn die Wärmemenge Q_2 durch die Enden weggeht, Q , Q_1 und Q_2 durch die Gleichungen

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{c x^2}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{Tg} x}; \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = c x^2; \quad \frac{Q_2}{\Delta t} = c x^2 \cdot \frac{\frac{1}{x} \operatorname{Tg} x}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{Tg} x}$$

verbunden sein werden.

In diesen Ausdrücken ist c durch die Länge des Drahtes L , das Querschnittsareal A und den Wärmeleitungskoeffizienten κ bestimmt, indem $c = (4 A / L) \kappa$ ist; x ist eine Hilfsgröße, die aus den Gleichungen eliminiert werden kann. $\operatorname{Tg} x$ ist die hyperbolische Tangente von x .

Mittels dieser Gleichungen wurde Q_1 aus den beobachteten Werten von Q gefunden, indem die bekannten Werte des Wärmeleitungskoeffizienten und der Dimensionen des Drahtes eingesetzt wurden. Das Querschnittsareal wurde aus Länge und Widerstand gefunden. Die Korrektur kann, wie aus den Tabellen ersichtlich sein wird, in einem einzelnen Falle ca. $\frac{1}{3}$ der entwickelten Wärmemenge betragen, aber hingegen kann auch die Korrektur mit großer Sicherheit ausgeführt werden. In den meisten Fällen liegt die Größe der Korrektur zwischen 5 und 10 Proz. der beobachteten Werte und veranlaßt somit keine nennenswerten Fehler.

In den folgenden Tabellen sind in der ersten Kolonne unter p die durch das Pipettensystem bestimmten Drucke aufgeführt. In der nächsten Kolonne sind die Drucke auf-

geführt, die hieraus als im Apparat vorhanden berechnet wurden, und bei welchen die Wärmeleitung stattfand. Unter $Q/\Delta t$ ist aufgeführt die durch den elektrischen Strom entwickelte Wärmemenge in g-cal pro Sek., dividiert durch den mittleren Wert Δt des Temperaturunterschiedes zwischen dem Draht und dem umgebenden Bad. Da der Widerstand des Platindrahtes sich der Temperatur genügend proportional ändert, so erhält man eben die mittlere Temperatur des Drahtes durch den Widerstand bestimmt. Unter $Q_1/\Delta t$ ist aufgeführt die für die Ableitung durch die Enden des Drahtes korrigierte Wärmemenge. In der letzten Kolonne ist die Größe $\Delta Q_1/\Delta t \Delta p$ aufgeführt, indem ΔQ_1 und Δp die Differenzen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werten von abgegebener Wärmemenge und von Druckmessungen sind.

Wasserstofffüllung.

Temperatur des äußeren Bades 0°C .

Temperaturunterschied zwischen dem Platindraht und dem Bade:

$$\Delta t = 103,4, \quad \frac{2R}{\lambda} = 0,00265 p_{18}, \quad L = 9,67 \text{ cm},$$

$$A = 10^{-6} \cdot 0,1122 \text{ cm}^2, \quad \alpha = 0,167.$$

p_1 $t = 18^\circ$ Dyn/cm ²	p_2 $t = 0^\circ$ Dyn/cm ²	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$ g-cal. Sek.-Grad	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$ g-cal. Sek.-Grad	$\frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} \cdot 10^6$
0	0	0,352	0,295	0,0509
7,16	6,94	0,729	0,648	0,0511
14,26	13,83	1,098	1,001	0,0512
21,30	20,68	1,463	1,351	0,0513
28,29	27,48	1,824	1,700	0,0512
35,23	34,24	2,182	2,047	0,0517
42,12	40,96	2,539	2,394	0,0517
48,95	47,64	2,894	2,739	0,0511
55,74	54,27	3,242	3,078	0,0512
62,46	60,86	3,587	3,415	0,0510
69,15	67,41	3,930	3,749	

Mittlerer Wert: $0,0512 \pm 0,00008$

Wasserstofffüllung.

Temperatur des äußeren Bades $-79,5^{\circ}\text{C}$.

Temperaturunterschied zwischen dem Platindraht und dem Bade:

$$\Delta t = 94,2^{\circ}, \quad \frac{2R}{\lambda} = 0,00248 p_{18}^{\circ}, \quad L = 9,67 \text{ cm},$$

$$A = 10^{-6} \cdot 0,1122 \text{ cm}^2, \quad \alpha = 0,148.$$

p_i $t = 18^{\circ}$ Dyn/cm ²	p_i $t = -79,5^{\circ}$ Dyn/cm ²	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$ g-cal. Sek.-Grad	$\frac{Q_i}{\Delta t} \cdot 10^6$ g-cal. Sek.-Grad	$\frac{\Delta Q_i}{\Delta t \Delta p} \cdot 10^6$
0	0	0,137	0,101	0,0649
7,02	5,75	0,539	0,474	0,0658
13,99	11,50	0,936	0,852	0,0655
20,90	17,24	1,327	1,228	0,0657
27,76	22,98	1,717	1,605	0,0656
34,57	28,71	2,105	1,981	0,0654
41,33	34,43	2,489	2,355	0,0646
48,04	40,14	2,868	2,724	0,0658
54,69	45,84	3,252	3,099	0,0648
61,29	51,52	3,628	3,467	0,0652
67,85	57,18	4,005	3,836	

Mittlerer Wert: $0,0653 \pm 0,00014$

Wasserstofffüllung.

Temperatur des äußeren Bades -192°C .

Temperaturunterschied zwischen dem Platindraht und dem Bade:

$$\Delta t = 96,8^{\circ}, \quad \frac{2R}{\lambda} = 0,00371 p_{18}^{\circ}, \quad L = 9,67 \text{ cm},$$

$$A = 10^{-6} \cdot 0,1122 \text{ cm}^2, \quad \alpha = 0,138.$$

p_i $t = 15^{\circ}$ Dyn/cm ²	p_i $t = -192^{\circ}$ Dyn/cm ²	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$ g-cal. Sek.-Grad	$\frac{Q_i}{\Delta t} \cdot 10^6$ g-cal. Sek.-Grad	$\frac{\Delta Q_i}{\Delta t \Delta p} \cdot 10^6$
0	0	0,036	0,014	0,1136
14,61	7,88	0,992	0,909	0,1142
29,11	15,96	1,947	1,832	0,1138
43,50	24,21	2,911	2,771	0,1146
57,77	32,61	3,895	3,734	0,1137
71,94	41,17	4,887	4,707	0,1153
86,01	49,85	5,906	5,708	0,1133
99,96	58,64	6,918	6,704	0,1121
113,81	67,54	7,931	7,702	0,1119
127,55	76,52	8,949	8,707	0,1125
141,19	85,59	9,983	9,727	

Mittlerer Wert: $0,1135 \pm 0,00034$

Man wird in diesen Tabellen bemerken, daß die Korrektion für den thermischen Molekulardruck von der allergrößten Bedeutung ist, indem p_{-192° nur ca. halb so groß ist wie die beobachteten Drucke p_{15° . Durch Vergleich der Kolonnen $Q/\Delta t$ und $Q_1/\Delta t$ sieht man, welchen Einfluß Korrekturen für die Wärmeableitung durch die Enden des Drahtes gehabt haben. Die in der letzten Kolonne aufgeführten Werte von $\Delta Q_1/\Delta t \Delta p$ ergeben eine ganz vorzügliche gegenseitige Übereinstimmung, indem die mittlere Abweichung nur $1\frac{1}{2}$ –3 Tausendstel des mittleren Wertes beträgt, und die kleinen vorkommenden Unregelmäßigkeiten lassen sich ohne Schwierigkeit aus den Temperaturschwankungen erklären, die bei der Ausführung der Versuche in dem recht umfangreichen Apparat mit Manometer und Pipettensystem vorkamen. Es scheint der genauen Abmessung sehr kleiner Gasmengen überhaupt keine besondere Unsicherheit anzuhängen, und es unterliegt deshalb kaum einem Zweifel, daß man mit ebenso großer prozentueller Genauigkeit mit Gasmengen arbeiten kann, deren Druck nur ein Millionstel Atmosphäre ausmacht, wie mit Gasmengen unter Atmosphärendruck. Natürlich muß man dafür sorgen, daß die benutzten Glasapparate rein und trocken sind.

Aus den gefundenen Werten von $\Delta Q_1/\Delta t \Delta p$ würde man $\epsilon_{1\infty}$ durch Division durch die Größe der Oberfläche O des Drahtes finden. Diese kann indessen, da der Draht so dünn ist, nicht mit hinlänglicher Genauigkeit gemessen werden, und eine Bestimmung aus der Länge und dem elektrischen Widerstand des Drahtes ergibt auch keine hinlängliche Genauigkeit, da der Draht, unter dem Mikroskop betrachtet, von der zirkularen Zylinderform ziemlich abzuweichen scheint. Wenn man

$$\epsilon_{1\infty} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} \cdot \frac{1}{O}$$

setzt, sieht man, daß $\epsilon_{1\infty}$ bei abnehmender Temperatur stark zunimmt. Dies stimmt gut überein mit der Theorie, durch die gefunden wurde, daß das molekulare Leitungsvermögen zwischen absolut rauhen Oberflächen als $\epsilon = \epsilon_0 \sqrt{273/T}$ angesetzt werden konnte, wo T die absolute Temperatur des Körpers bezeichnet, an dessen Oberfläche der Druck bestimmt

worden ist, in diesem Falle die umgebende Glasröhre und ε_0 der Wert von ε wenn $T = 273^\circ$.

Die folgende Zusammenstellung enthält für die drei verschiedenen Temperaturen die beobachteten Werte von $\varepsilon_{1\infty}$ und die aus der Theorie berechneten Werte von ε sowie $\varepsilon_{1\infty}/\varepsilon = a$, d. h. die Größe, die wir als Akkommodationskoeffizienten bezeichneten.

Temp.	$\varepsilon_{1\infty} \cdot 10^8$	$\varepsilon \cdot 10^8$	$a \text{ O}$	a	α
0°	0,0512/O	10,97	0,00467	0,350	
$-79,5^\circ$	0,0653/O	13,03	0,00501	0,376	-0,00093
-192°	0,1185/O	20,18	0,00564	0,423	-0,00108

Wie später gezeigt werden wird, ist der Akkommodationskoeffizient von Wasserstoff und einer Wollastonplatte bei $19,2^\circ$ $a = 0,3575$. Daraus finden wir, daß bei 0° $a = 0,350$ ist. Wird dieser Wert auf den Wollastondraht übertragen, so ergibt sich dessen Oberfläche als $O = 0,01334$. Dieser Wert scheint recht annehmbar, da die Widerstandsbestimmung den niederen Grenzwert $O = 0,0115 \text{ cm}^2$ ergab. Aus der in der Weise gefundenen Reihe von Werten von a sieht man, daß der Akkommodationskoeffizient zunimmt, wenn die Temperatur abnimmt.

Für Temperaturen, die höher sind als die Temperatur flüssiger Luft, kann man als erste Annäherung die Veränderung in a der Temperaturänderung proportional setzen. Setzen wir also

$$a_t = a_0(1 + \alpha t),$$

so erhält α die in der Tabelle angeführten Werte, indem der erste für das Intervall $0^\circ, -79,5^\circ$ und das zweite für das Intervall $0^\circ, -192^\circ$ bestimmt ist. Man sieht, daß der Temperaturkoeffizient α für a ca. 1 Promille ist, und daß die beiden Werte nicht besonders verschieden sind. Daß die Formel bei viel niedrigeren Temperaturen als den hier benutzten zur Anwendung kommen sollte, ist kaum anzunehmen, und indem man aus dem folgenden überhaupt geneigt sein würde an eine Änderung des a Wertes mit der Temperatur des Bades zu zweifeln, glaube ich die hier gefundene Temperaturabhängig-

keit nicht verallgemeinern zu dürfen. Es ist jedenfalls anzunehmen, daß α eine solche Funktion von a ist, daß $\alpha = 0$ für $a = 1$.

Es ist nicht ganz ohne Interesse, die Wärmemengen zu vergleichen, die der Draht im Vakuum abgegeben hat. Setzt man dem Stefanschen Gesetz gemäß

$$\text{für } p = 0 \quad Q_1 = C(T_1^4 - T_2^4),$$

so hat man für die Konstante C für den absolut schwarzen Körper und mit Benutzung der in der Tabelle angewandten Einheiten $C = 1,27 \cdot 10^{-12}$. Im Vergleich hiermit wurden bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 folgende Werte von C gefunden.

T_1	T_2	$C \cdot 10^{12}$
377,2	273	0,158
287,7	193,5	0,131
177,8	81	0,109

Bei 100° ist die Strahlung des Platins also ca. $\frac{1}{8}$ der des absolut schwarzen Körpers, während die Tabelle bei der niedrigsten Temperatur für dies Verhältnis $\frac{1}{12}$ ergibt. Ersterer Wert des Verhältnisses scheint sehr annehmbar, da die Oberfläche eines Wollastondrahtes nicht ganz glatt ist; letzterer Wert scheint aber entschieden zu groß zu sein. Da der Apparat in flüssiger Luft hineingesetzt war, war

$$\text{für } p = 0 \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 0,0144 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cal.}}{\text{sec.}}$$

Im Vergleich hiermit bewirkt ein Wasserstoffdruck von 1 Dyn/cm^2 eine Wärmeabgabe von $0,1135 \cdot 10^{-6} \text{ cal/sec}$, woraus man sieht, daß ein Wasserstoffdruck von $\frac{1}{10} \text{ Dyn/cm}^2$ hingereicht hätte, um fast den ganzen stattgefundenen Wärmeverlust bei dem Druck zu bewirken, der Null genannt wurde, von dem man aber in diesem Zusammenhang kaum berechtigt war, abzusehen. Man sieht hieraus, wie notwendig es ist, den Druck bei Strahlungsbestimmungen bei niedrigen Temperaturen zu messen.

7. Die Bedeutung des Akkommodationskoeffizienten in der kinetischen Theorie.

Wie im theoretischen Abschnitt erwähnt, fehlen uns die Voraussetzungen, um entscheiden zu können, ob der Akkommodationskoeffizient α , der als ein Verhältnis zwischen abgegebenen Wärmemengen gemessen wird, in die Theorie als ein Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitsdifferenzen der Moleküle oder in anderer Weise eingehen wird.

Um diese Frage auf experimentellem Wege zu beantworten, wurde mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Apparat eine Versuchsreihe angestellt, indem der Wollastondraht auf verschiedene Temperaturen erwärmt wurde, während der Gasdruck konstant blieb. Bei diesen Versuchen war der Apparat von schmelzendem Eis umgeben. Die Temperaturdifferenz (mittlere) zwischen dem Draht und dem Bade ist in der folgenden Tabelle mit Δt bezeichnet. In den Reihen $\frac{Q_1}{\Delta t} 10^6$ sind die abgegebenen Wärmemengen angeführt, dividiert durch die Temperaturdifferenz und für die Wärmemenge korrigiert, die durch die Enden des Drahtes weggeleitet wird.

	$\Delta t = 26,79^\circ$	$53,59^\circ$	$80,39^\circ$	$104,22^\circ$	$134,00^\circ$
Bei $p = \text{ca. } 7 \text{ Dyn/cm}^2$	$10^6 \frac{Q_1}{\Delta t} = 0,544$	0,581	0,624	0,670	0,739
Bei $p = \text{ca. } 50 \text{ Dyn/cm}^2$	$10^6 \frac{Q_1}{\Delta t} = 2,633$	2,678	2,716	2,758	2,818
Differenz	2,089	2,097	2,092	2,088	2,079

Man wird sehen, daß diese Differenzen keinen nennenswerten Gang aufweisen. Die mittlere Abweichung von ihrem mittleren Wert beträgt ca. 3 Promille von diesen.

Man darf also mit vollem Recht annehmen, daß der Akkommodationskoeffizient α , wenn er als das Verhältnis zwischen der durch das Gas vom Draht abgeleiteten Wärmemenge und der Menge bestimmt wird, die dadurch abgeleitet werden würde, falls die Oberfläche der Drähte vollständig rau wäre, eine von der Temperaturdifferenz unabhängige GröÙe ist. Somit ist α in der kinetischen Theorie als ein Verhältnis zwischen mittleren Geschwindigkeitsquadratdifferenzen bestimmt. Daß α als konstanter Wert nicht als das entsprechende Verhältnis zwischen mittleren Geschwindigkeitsdifferenzen aufgefaßt

werden kann, sieht man aus der im theoretischen Abschnitt angeführten Formel

$$\Omega_2^2 - \Omega_1^2 = a(\Omega_2'^2 - \Omega_1'^2) F,$$

wo

$$F = \frac{2 \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'} + a - a \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'}}{1 + \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'}},$$

was unter der Voraussetzung gelten müßte, daß $a = \frac{\Omega_2 - \Omega_1}{\Omega_2' - \Omega_1'}$ eine Konstante sei. Werden die den Temperaturen 27° und 134° entsprechenden Werte von Ω_1' und der der Temperatur 0° entsprechende Wert von Ω_2' eingesetzt, und wird $a = 0,3$ gesetzt, so haben wir

$$\text{für } \Delta t = 27^\circ; \quad \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'} = 0,95 \text{ oder } F = 0,98,$$

$$,, \Delta t = 134^\circ; \quad \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'} = 0,82 \text{ oder } F = 0,92.$$

Wäre die angeführte Formel richtig gewesen, so sollte das Verhältnis $\Omega_2^2 - \Omega_1^2 / \Omega_1'^2 - \Omega_2'^2$ also beim größten Temperaturunterschied um 6 Proz. niedriger gefunden worden sein als beim kleinsten, und eine so große systematische Abnahme findet sich, wie man sehen wird, nicht in der in der Tabelle aufgeführten Reihe von Differenzen. Die Versuche haben somit das bestätigt, was man wohl a priori zu erwarten geneigt sein würde.

8. Wärmeabgabe von sehr kleinen Körpern bei höherem Druck.

Damit die im theoretischen Abschnitt entwickelten Formeln des molekularen Leitungsvermögens für einen in einer weiteren Glasröhre angebrachten Draht gelten sollen, ist nur erforderlich, daß der Durchmesser des Drahtes verschwindend klein ist im Vergleich mit der mittleren Weglänge, während deren Verhältnis zum Durchmesser der Röhre ohne Bedeutung ist. Man darf deshalb erwarten, daß die Wärmeabgabe, je nachdem der Druck zunimmt, bis auf so hohe Drucke zu steigen fortfahren wird, daß die mittlere Weglänge klein wird im Vergleich mit dem Durchmesser des Drahtes.

Um dies Verhältnis zu prüfen, wurde die Wärmeabgabe an das umgebende Gas (Wasserstoff) mit dem im vorhergehenden

den beschriebenen Wollastondraht bei höheren Drucken gemessen. Die Temperatur der umgebenden Glasröhre wurde auf 0° gehalten. Bei niedrigeren Drucken als 400 Dyn/cm^2 war der Temperaturunterschied zwischen Draht und Bad $104,2^{\circ}$, bei Drucken zwischen 400 und 6000 Dyn/cm^2 war der Temperaturunterschied $32,73^{\circ}$, bei höheren Drucken wurde geringerer Temperaturunterschied benutzt, bei Atmosphärendruck war er $2,98^{\circ}$.

Die folgende Tabelle enthält die Wärmemengen $Q_1/\Delta t$, die jede Flächeneinheit des Drahtes bei den verschiedenen korrigierten Drucken durch das Gas bei 1° Temperaturunterschied abgibt. Die abgegebenen Wärmemengen sind für Ableitung durch die Enden des Drahtes sowie für Strahlung korrigiert. Die Oberfläche des Drahtes ist gleich $0,01334 \text{ cm}^2$ gesetzt.

$p \text{ Dyn/cm}^2$	107,3	214,8	322,1	428,6	534,8	640,0	744,6
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	407,7	815,6	1220,5	1621,3	2015,2	2413,5	2804,8
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	3,79	3,80	3,79	3,78	3,77	3,77	3,77
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$ (berechnet)	3,79	3,79	3,78	3,78	3,77	3,77	3,77
$p \text{ Dyn/cm}^2$	848,6	950,9	1053,3	1075	3200	6355	
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	3192,3	3576,0	3954,2	4009	11651	22046	
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	3,76	3,76	3,76	3,73	3,64	3,48	
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$ (berechnet)	3,76	3,76	3,76	3,76	3,75	3,59	
$p \text{ Dyn/cm}^2$	13450	35000	66800	129000	505000	1016000	
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	42117	83900	121900	190900	211100	223900	
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$	3,13	2,40	1,83	1,48	0,418	0,220	
$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{p} \cdot 10^6$ (berechnet)	3,40	2,87	2,28	1,56	0,449	0,224	

Die Messungen bei Drucken von 0 bis 1053,3 Dyn/cm² wurden mit ähnlicher Genauigkeit ausgeführt wie die früheren Messungen. Die höheren Drucke konnten dagegen nicht mit hinreichender prozentueller Genauigkeit bestimmt werden. Man sieht indessen, daß die Größe $\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{p}$ nur ganz wenig abnimmt bei Drucken, die kleiner sind als 1000 Dyn/cm². Bei noch mehr zunehmenden Drucken kann man eine deutliche Abnahme dieses Verhältnisses bemerken, das bei Atmosphärendruck ca. 17mal so klein ist, wie bei kleinen Drucken. Die abgegebenen Wärmemengen selbst nähern sich, wie zu erwarten, bei großen Drucken einem konstanten Werte.

Aus der Tabelle erhält man eine Vorstellung davon, welche bedeutende Rolle die Gasabkühlung bei einem so dünnen Draht spielt, indem die Wärmemenge, die der Draht in Wasserstoff bei Atmosphärendruck abgibt, ca. 20000mal so groß ist wie die Wärmemenge, die durch Strahlung in Vakuum abgegeben wird. Für $p = \infty$ sollte die Wärmeabgabe des Drahtes Q_∞ von jeder Flächeneinheit nach der gewöhnlichen Wärmeleitungsformel berechnet werden können. Man findet

$$Q_\infty = \frac{\alpha}{R \log \text{nat} \frac{R_1}{R}} \Delta t,$$

indem α der gewöhnliche Wärmeleitungskoeffizient des Gases, R der Halbmesser des Drahtes und R_1 der der umgebenden Röhre, Δt der mittlere Temperaturunterschied zwischen dem Draht und der umgebenden Röhre ist. Setzen wir in dieser Formel $\alpha = 0,00039$, $R = 0,000220$ (durch Länge und Oberfläche bestimmt) und $R_1 = 0,535$, so haben wir $Q_\infty / \Delta t \cdot 10^6 = 227000$, welcher Wert sehr wenig größer ist als der, der beim größten Druck aus der Tabelle gefunden wird, nämlich 223900.

Es zeigt sich nun, daß der Wärmeverlust Q_p von jeder Flächeneinheit des Drahtes beim Druck p als eine erste Annäherung durch

$$Q_p = Q_\infty \left(1 - e^{-\frac{\alpha \varepsilon p}{Q_\infty}} \right)$$

ausgedrückt werden kann, wo $\alpha \varepsilon = 3,79 \cdot 10^{-6}$.

Beim Druck $p = 1000$ Dyn/cm², wo die mittlere Weglänge noch ca. 100mal so groß ist wie der Drahtdurchmesser, ergibt

die Formel, daß Q_p nur 1 Proz. kleiner ist als der Wert für $p=0$, was auch mit der Tabelle gut übereinstimmt, da man sieht, daß die Differenz zwischen den beobachteten und den aus obenstehender Formel berechneten Werten sich bis auf diesen Druck konstant erhält. Bei höheren Drucken paßt die Formel weniger gut, aber doch mit so großer Genauigkeit, daß sie in solchen Fällen zur Extrapolation benutzt werden kann, wo man das molekulare Leitungsvermögen durch Versuche zu finden wünscht, bei denen man die Instrumentdimensionen, auf die es ankommt, im Vergleich mit der mittleren Weglänge nicht hat verschwindend klein machen können.

Es ist oft vorgeschlagen worden, die Wärmeabgabe eines Drahtes für Druckmessung zu verwerten, und man wird jetzt verstehen, welche Vorteile sehr dünne Drähte darbieten.

9. Die Größe des Akkommodationskoeffizienten bei verschiedenen Gasen und verschiedenen Oberflächen.

Da die bisher beschriebenen Versuche keinen genauen Aufschluß über die absolute Größe des Akkommodationskoeffizienten ergaben, sollen im folgenden einige Versuche beschrieben werden, die in ähnlicher Weise ausgeführt wurden, wie die Messungen mit dem Wollastondraht, und wo dieser durch ein Platinband ersetzt wurde, das aus einem aus einer Silber-doubléplatte herausgeschnittenen Streifen hergestellt war. Die Verbindungsröhre zwischen der das Band umgebenden Glasröhre und der Pumpe war recht weit, ca. 5 mm, da bei den Messungen dafür Sorge getragen wurde, daß das den Apparat umgebende Bad annäherungsweise dieselbe Temperatur hatte wie das Pipettensystem, wo die Drucke gemessen wurden. Dadurch vermeidet man die beschwerliche Korrektur für den thermischen Molekulardruck. Die Zuleitungsdrähte des Bandes waren 1 mm dick und möglichst kurz gewählt, damit man ohne besonderen Fehler die Temperatur der Bandenden der Temperatur des Bades gleich setzen konnte, was für die Korrektur der durch die Enden des Bandes weggeleiteten Wärmemenge von Bedeutung ist.

Nachdem der Doubléstreifen an den Zuleitungsdrähten festgelötet worden war, wurde das Silber durch Ätzung ent-

fernt, worauf die Länge des Platinbandes mit Kathetometer und die Breite mit Mikroskop und Okularmikrometer gemessen wurden. Die Länge L war bei 100° 9,938 cm, die Breite B bei derselben Temperatur 0,1566 cm. Die Breite wurde als mittlere Zahl von ca. 20 gleichmäßig über die ganze Länge des Bandes verteilten Messungen bestimmt. Der Unterschied zwischen der Breite an der schmalsten und breitesten Stelle betrug 0,01 cm.

Sodann wurde das Band mit Platinrahmen und Zuleitungsdrähten in einer Glasröhre angebracht, die mit der Pumpe und dem Pipettensystem verbunden wurde; sein Widerstand wurde bestimmt, indem der Apparat bei Atmosphärendruck mit einem Wasserbad von Zimmertemperatur umgeben wurde. Der Metallbehälter, in dem sich das Bad befand, war mittels einer Kautschukplatte mit dem obersten Teil des Apparates verbunden, so daß man, wenn man den größten Teil des Wassers aus dem Behälter entfernte, bequem eine Siedepunktsbestimmung ausführen und somit die Eichung auf eine Barometermessung reduzieren konnte. Der Widerstand wurde also beim Siedepunkt des Wassers gemessen, und bei allen folgenden Messungen wurde dafür gesorgt, daß dieser Widerstand unverändert blieb. Bei der Eichung wurde dafür gesorgt, daß der Meßstrom keine merkbare Erwärmung erzeugte, und etwaige thermoelektrische Kräfte wurden eliminiert, indem als Gleichgewichtstellung des Galvanometers diejenige benutzt wurde, die man fand, wenn die Verbindung zwischen dem Galvanometer und der Wheastoneschen Brücke geschlossen war. Der Widerstand der Zuleitungsdrähte wurde für sich bestimmt.

Der Widerstand des Platinbandes betrug bei $19,96^{\circ}$ 8,130 Ohm, aus welcher Größe und der Länge das Querschnittsareal $A = 14,56 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ gefunden wird, woraus sich eine Dicke von 0,0000970 cm ergibt. Aus diesen Dimensionen und dem bekannten Wert des Wärmeleitungskoeffizienten des Platins ist für jede einzelne Messung die Wärmemenge berechnet, die durch die Enden des Bandes weggeht. Die Glasröhre, in der das Band angebracht war, hatte einen Durchmesser von 1,30 cm.

Mit bloßem Auge gesehen, war das Band ganz blank, aber unter dem Mikroskop waren an der Oberfläche kleine Uneben-

heiten zu sehen, weshalb zu erwarten ist, daß die gefundenen Werte von α ein wenig größer sein werden als diejenigen, die man bei einer möglichst glatten Fläche findet.

Nachdem die Konstanten bestimmt waren, wurde eine Reihe von Messungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure angestellt, indem die Drucke durch das Pipettensystem variiert und die Messungen im übrigen wie beim Wollaston-draht mit Benutzung der Wheatstoneschen Brücke und des Kompensationsapparates ausgeführt wurden. Der Apparat war während der Messungen mit einem Wasserbad umgeben, in dem durch einen durch das Wasser emporsteigenden schwachen Luftstrom für Umrührung gesorgt wurde. Die Temperatur des Bades wurde bei jeder Messung am Quecksilberthermometer abgelesen.

Nach diesen Messungsreihen, deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen unter „Platinband I, blank“ angeführt sind, wurde der Apparat von dem Pipettensystem und der Pumpe losgemacht, die das Platinband umgebende Glasröhre wurde geöffnet, und das Platinband wurde durch elektrolytische Fällung mit einer dünnen Schicht Platinschwarz platinirt. Mit dem derart behandelten Band, dessen Widerstand äußerst wenig geändert worden war, wurde wieder eine Reihe von Messungen an Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure ausgeführt, die in den Tabellen unter „Platinband I, schwach platinirt“ angeführt sind.

Beim Versuche, das Band noch mehr zu platinieren, wurde es beschädigt, so daß ein neues eingesetzt werden mußte. Dies Band wurde vor seiner Einsetzung in den Apparat mit einer so dicken Schicht Platinschwarz platinirt, daß man durch das Mikroskop eben das Platinschwarz an den Rändern des Bandes kleine Zäcken bilden sehen konnte. Daß die Breite des Bandes durch die Platinierung gewachsen war, ließ sich eben feststellen, und man kann daraus schließen, daß die Platinierung des vorigen Bandes dessen Breite B nicht merkbar vergrößert hatte. Die Konstanten des neuen Bandes waren $L_{100^\circ} = 9,815$ cm und nach der Platinierung $B_{100^\circ} = 0,1939$ cm, Oberfläche $O = 3,806$ cm², Widerstand bei 17.03° 6,441 Ohm, Querschnittsareal $A = 17,98 \cdot 10^{-6}$ cm² und Dicke 0,0000928 cm.

Mit diesem Band wurde eine Reihe von Messungen mit denselben Gasen ausgeführt wie vorhin, deren Ergebnisse in den Tabellen unter „Platinband II, stark platinirt“ angeführt sind.

In der folgenden Tabelle bezeichnet t_1 die mittlere Temperatur des Platinbandes in Zentigraden, t_2 den Mittelwert sämtlicher Temperaturablesungen des Bades, Δt die Differenz zwischen t_1 und der Temperatur des Bades, auf das Wasserstoffthermometer bezogen, p die Drucke in Dyn/cm², Q die pro Sekunde abgegebenen Wärmemengen, Q_1 die entsprechenden für Ableitung durch die Enden korrigierten Werte. Die letzte Kolonne enthält unter $\Delta Q_1 / \Delta t \Delta p$ die Wärmeabgabe in g-cal. pro Sek., Grad und Dyn/cm².

Um von den ausgeführten Messungen und deren Benutzung eine Vorstellung zu geben, gebe ich die Tabelle „Platinband I, blank, Wasserstofffüllung“ in extenso wieder. Alle übrigen Messungen wurden in genau derselben Weise ausgeführt und berechnet, werden aber in stark verkürzter Form wiedergegeben, indem nur der erste Wert von Δp , und zwar unter der Bezeichnung $\Delta_1 p$, sowie die Schlußreihe $\Delta Q_1 / \Delta t \Delta p$ angeführt werden. Aus jeder Messungsreihe sind zugleich angeführt die dem Druck $p = 0$ entsprechende Temperaturdifferenz Δt und die Wärmeabgabe $Q_1 / \Delta t$, die hauptsächlich auf Strahlung beruht. Übersichtshalber sind die Ergebnisse der ausführlichen Tabelle in der gekürzten wiederholt.

Platinband I, blank. Wasserstofffüllung.

Δt^0	p	Δp	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} \cdot 10^6$
80,890	0,000	3,470	76,054	66,790	10,61
80,925	3,470	3,443	114,847	103,595	10,53
80,950	6,913	3,418	152,731	139,843	10,44
80,985	10,331	3,390	189,830	175,525	10,35
80,010	13,721	3,366	226,185	210,620	10,25
81,040	17,087	3,339	261,828	245,124	10,16
81,070	20,426	3,315	296,786	279,037	10,06
81,140	23,741	3,289	331,101	312,384	9,98
81,170	27,030	3,263	364,841	345,220	9,90
81,200	30,293	3,240	397,994	377,525	9,82
81,235	33,533		430,604	409,335	

Platinband I, blank. Wasserstofffüllung.

$$t_1 = 100,23^\circ, \quad t_2 = 19,2^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,470 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 80,890^\circ, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 66,790 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} = 10,61 \quad 10,58 \quad 10,44 \quad 10,35 \quad 10,25 \quad 10,16 \quad 10,06 \quad 9,98 \quad 9,90 \quad 9,82$$

Platinband I, blank. Sauerstofffüllung.

$$t_1 = 100,23^\circ, \quad t_2 = 19,8^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,456 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 80,315^\circ, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 66,468 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} = 6,73 \quad 6,54 \quad 6,35 \quad 6,22 \quad 6,03 \quad 5,86 \quad 5,70 \quad 5,56 \quad 5,40 \quad 5,28$$

Platinband I, blank. Kohlensäurefüllung.

$$t_1 = 100,23^\circ, \quad t_2 = 19,4^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,503 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 80,960^\circ, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 66,094 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} = 7,59 \quad 7,19 \quad 6,85 \quad 6,48 \quad 6,18 \quad 5,90 \quad 5,62 \quad 5,37 \quad 5,13 \quad 4,92$$

Platinband I, schwach platinirt. Wasserstofffüllung.

$$t_1 = 101,84^\circ, \quad t_2 = 21,1^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,452 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 80,710^\circ, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 205,844 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} = 15,83 \quad 15,67 \quad 15,49 \quad 15,60 \quad 15,12 \quad 14,94 \quad 14,78 \quad 14,62 \quad 14,50 \quad 14,32$$

Platinband I, schwach platinirt. Sauerstofffüllung.

$$t_1 = 101,84^\circ, \quad t_2 = 20,7^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,481 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 81,325^\circ, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 205,113 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} = 7,56 \quad 7,39 \quad 7,09 \quad 6,90 \quad 6,70 \quad 6,49 \quad 6,32 \quad 6,15 \quad 5,91 \quad 5,79$$

Platinband I, schwach platinirt. Kohlensäurefüllung.

$$t_1 = 101,84^\circ, \quad t_2 = 20,8^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,569 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 81,595^\circ, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 204,656 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} = 8,33 \quad 8,00 \quad 7,46 \quad 7,06 \quad 6,67 \quad 6,37 \quad 6,06 \quad 5,77 \quad 5,48 \quad 5,21$$

Platinband II, stark platinirt. Wasserstofffüllung.

$$t_1 = 99,76^\circ, \quad t_2 = 17,15^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,472 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 82,735^\circ, \quad \frac{\Delta_1}{\Delta t} = 648,970 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} = 23,72 \quad 23,22 \quad 22,81 \quad 22,43 \quad 22,02 \quad 21,72 \quad 21,35 \quad 21,19 \quad 20,82 \quad 20,71$$

Platinband II, stark platinirt. Sauerstofffüllung.

$$t_1 = 99,76^\circ, \quad t_2 = 19,0^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,491 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 80,760^\circ, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 654,911 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p} = 9,51 \quad 9,14 \quad 8,82 \quad 8,56 \quad 8,24 \quad 7,97 \quad 7,66 \quad 7,41 \quad 7,23 \quad 6,98$$

Platinband II, stark platinirt. Kohlensäurefüllung.

$$t_1 = 99,76^\circ, \quad t_2 = 19,1^\circ, \quad \Delta_1 p = 3,517 \text{ Dyn/cm}^2;$$

$$\text{für } p = 0 \quad \Delta t = 80,680^\circ, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = 656,126 \cdot 10^{-6} \text{ cal.}$$

$$10^6 \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta t \Delta p} = 10,54 \quad 9,94 \quad 9,43 \quad 8,71 \quad 8,23 \quad 7,73 \quad 7,28 \quad 6,87 \quad 6,59 \quad 6,29$$

Aus der Tabelle „Platinband I, blank. Wasserstofffüllung“ sieht man, daß die Temperatur des äußeren Bades während der ganzen Versuchsreihe nur um ca. 0,3 Proz. geschwankt hat, und in den übrigen Versuchsreihen war die Schwankung gewöhnlicherweise noch geringer. Das zur Temperaturbestimmung des Bades benutzte Thermometer war in Zehntelgrade geteilt und wurde mit Fernrohr abgelesen, so daß Zweihundertstel Grad beobachtet werden konnten. Eine genaue Temperaturbestimmung ist, wie man sieht, von großer Bedeutung. Ein Fehler von $\frac{1}{100}^\circ$ z. B. in der zuletzt angeführten Temperatur würde den dazu gehörigen Wert von $\Delta Q_1 / (\Delta t \Delta p) \cdot 10^6$ von den gefundenen 9,82 in 9,87 ändern. Wie man sieht, würde eine solche Änderung die Regelmäßigkeit der Reihe unterbrechen, was für die Genauigkeit maßgebend sein mag, mit der sowohl die Temperaturbestimmungen wie die übrigen Messungen ausgeführt worden sind.

Die übrigen Reihen von $\Delta Q_1 / (\Delta t \Delta p) \cdot 10^6$ sind, wie man sieht, mit entsprechender Genauigkeit ausgeführt, und man soll nun aus den beobachteten Größen die $p = 0$ entsprechenden

Werte von $dQ_1/(At dp) \cdot 10^6$ finden. Diese Extrapolation kann, wie aus den Reihen ersichtlich, mit großer Genauigkeit ausgeführt werden. Man sieht aus den Tabellen, daß $y = \Delta Q_1/\Delta t \Delta p$ weit stärker bei Sauerstoff und Kohlensäure abnimmt als bei Wasserstoff, was dem Umstande zugeschrieben werden muß, daß die mittlere Weglänge bei Sauerstoff und Kohlensäure geringer ist als bei Wasserstoff und somit bei wachsendem Drucke schneller an dieselbe Größenordnung gelangt wie die Breite des Platinbandes und die Entfernung zwischen dem Band und der Glasröhre. Der höchste Druck, bei dem Messungen unternommen wurden, betrug ca. 34 Dyn/cm², wobei die mittlere Weglänge für Wasserstoff ca. 6 mm und für die übrigen Gase knapp halb so viel beträgt. Das zuletzt benutzte Platinband war knapp 2 mm breit und das zuerst benutzte etwas schmaler. Aus den Reihen von Sauerstoff und Kohlensäure sieht man, daß es berechtigt ist, nach der Formel $\Delta \log(\Delta y)/\Delta p$ konstant zu extrapolieren, und die Reihen von Wasserstoff widersprechen dieser Annahme nicht. Die Extrapolation ergab die in der folgenden Tabelle angeführten Werte, nachdem durch das Oberflächenareal des Platinbandes dividiert worden war, indem

$$\varepsilon_{(rR)} = \frac{dQ_1}{dt dp} \cdot \frac{1}{O}.$$

Werte von $\varepsilon_{(rR)} \cdot 10^6$.

	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Platinband I, blank . . .	3,423	2,186	2,479
Platinband I, schwach platinisiert . .	5,121	2,458	2,738
Platinband II, stark platinisiert . . .	6,230	2,530	2,822

Diese Größen, die ein direktes Maß für die Wärmemengen abgeben, die ein Quadratzentimeter des Bandes durch Leitung durch die verschiedenen Gase unter übrigens gleichen Umständen abgibt, zeigen deutlich, daß die Oberflächenbeschaffenheit auf die durch Leitung abgegebene Wärmemenge außerordentlich großen Einfluß hat. Was den Wasserstoff betrifft, bewirkt die Platinierung, daß die abgegebene Wärmemenge sich fast verdoppelt, was als ein direkter experimenteller

Beweis davon betrachtet werden muß, daß bei Wärmeübergang zwischen einem festen Körper und Gas etwas geschehen muß, das die kinetische Theorie ohne Hilfhypothesen nicht imstande ist zu erklären. Man sieht, daß der Wasserstoff in Berührung mit dem blanken Platin die Wärme nur ca. $1\frac{1}{2}$ mal besser leitet als Sauerstoff und Kohlensäure, wogegen der Wasserstoff in Berührung mit Platinschwarz mehr als doppelt so gut leitet, wie die übrigen untersuchten Gase.

Daß die aufgestellte Theorie vom Akkommodationskoeffizienten, als eine Größe rein mechanischer Natur betrachtet und ohne wesentliche Verbindung mit dem Absorptionsvermögen des Platins der speziellen Adsorption des Wasserstoffes Platinschwarz gegenüber, auch in diesem Falle imstande ist, die Theorie mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung zu bringen, wird aus folgender Betrachtung ersichtlich sein.

Könnten wir annehmen, daß die Oberfläche der umgebenden Glasröhre vollständig rauh gewesen wäre, so hätte man die entsprechenden Akkommodationskoeffizienten durch Division der angeführten Ziffern durch die entsprechenden theoretischen Werte molekularer Wärmeleitungskoeffizienten ϵ bei der Temperatur des Bades gefunden. Wird diese Division ausgeführt, so erhält man als erste Annäherung für a folgende Werte $a' = \epsilon_{(rE)} / \epsilon$.

	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Platinband I, blank . . .	$a' = 0,323$	0,808	0,843
Platinband I, schwach platinert . .	$a' = 0,485$	0,910	0,932
Platinband II, stark platinert . . .	$a' = 0,586$	0,934	0,959

Für Glas und Wasserstoff wurde früher durch die Versuche mit den konzentrischen Zylindern $a = 0,26$ gefunden. Derselbe Wert wurde gefunden für einen glatten und blanken 0,0051 cm dicken Platindraht, woraus man schließen darf, daß die Akkommodationskoeffizienten von Glas und blankem glatten Platin nicht besonders verschieden sind. Daß der Wert ein wenig niedriger ist als der in der Tabelle für $a' = 0,32$ angeführte Wert, ist recht natürlich, da die Oberfläche des

Platinbandes etwas rauh war, im Gegensatz zum Platindraht, der sich, im Mikroskop gesehen, als ganz glatt herausstellte.

Nehmen wir in Übereinstimmung hiermit an, daß die Akkommodationskoeffizienten a_1 von Glas folgende Werte haben, für Wasserstoff $a_1 = 0,26$, für Sauerstoff $a_1 = 0,80$ und für Kohlensäure $a_1 = 0,84$ und bezeichnen wir mit a den für das Platinband geltenden Akkommodationskoeffizienten, so bekommt man durch eine Betrachtung, die der bei den konzentrischen Zylinderflächen angewendeten ganz analog ist, daß a durch die Gleichung

$$a' = a \left(1 - \frac{r}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a(1-a_1)^n}{1 - (1-a)(1-a_1)^n} \left(1 - \frac{r}{R} \right)^{n-1} \right)$$

bestimmt ist, wo n die ganzen Zahlen der Zahlenreihe bezeichnet.

Da der Durchmesser der Röhre, welche das Platinband umgab, 1,30 cm war, so wird, wenn r/R der Formel durch das Verhältnis zwischen der Oberfläche des Platinblattes und der inneren Fläche der Glasröhre ersetzt wird, dies Verhältnis für das erste Platinband $r/R = 0,077$ und für das zweite $r/R = 0,095$. Die Berechnung ergab folgende Werte von a .

	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Platinband I, blank . . .	$a = 0,358$	0,835	0,868
Platinband I, schwach platinert . . .	$a = 0,556$	0,927	0,945
Platinband II, stark platinert . . .	$a = 0,712$	0,956	0,975

Was Sauerstoff und Kohlensäure betrifft, sind die angeführten a -Werte nur wenig verschieden von a' , so daß die Resultate ungeachtet der recht mangelhaften Kenntnis von a_1 , nicht in besonderem Grade verschlechtert werden. Aus dieser Tabelle über a sieht man, daß der Akkommodationskoeffizient durch die Platinierung sehr verändert worden ist. Man sieht, daß er sich für Sauerstoff und Kohlensäure seinem Maximalwert sehr nähert, und man kann somit von diesen Gasen annehmen, daß man sich durch Platinierung eine annäherungsweise absolut raue Oberfläche verschaffen kann. Dies hat ein besonderes Interesse, denn dies ist, wie bekannt, der einzige

Fall, wo man, was die Wärmeleitung betrifft, eine gute Übereinstimmung zwischen Versuch und kinetischer Theorie erzielt hat, und zwar auch ohne Zuhilfenahme der Akkommodations-theorie. Durch Benutzung dieser Theorie wird die Übereinstimmung noch mehr verbessert.

Daß die Akkommodationskoeffizienten von Sauerstoff und Kohlensäure durch die Platinierung große Werte erreichen können, hat ohne Zweifel seinen Grund darin, daß diese Gase dem glatten Metall gegenüber große Werte von a besitzen. Nehmen wir an, daß das Platinschwarz aus kleinen Platinstückchen oder Lamellen besteht, die je für sich glatt wie die Oberfläche eines Drahtes sind, so sind bei diesen Gasen nur wenig Zurückwerfungen im Innern zwischen den Lamellen erforderlich, bevor die Fläche wirkt, als wäre sie absolut rauh. Anders verhält es sich dagegen beim Wasserstoff, der den kleinen Wert von a besitzt. Denken wir uns die Oberfläche einer Platte mit einem System von unendlich dünnwandigen Röhren besetzt (wie eine Bienenwabe), und ist der Durchmesser der Röhren verschwindend klein im Vergleich mit deren Tiefe, so hat man eine Oberfläche, die den Moleküstößen gegenüber sehr rauh ist. Von den Gasmolekülen, die durch die Mündung einer zirkularen Röhre eintreten, wird der Bruchteil $\pi/2 - \frac{1}{3} = 0,2375$ infolge des Kosinusetzes des Stoßes nach einem, und zwar nur einem Stoß gegen die Röhrenwand, durch die Mündung zurückkehren, während die übrigen zwei oder mehr Mal anstoßen. Werden die Röhren mit parallelen Lamellen ersetzt, wird die Wahrscheinlichkeit für 1 und nur einen Stoß $1 - \pi/4 = 0,2146$. Daß das Platinschwarz mehr rauh als diese Beispiele sein sollte, ist wohl kaum anzunehmen, und man versteht nun, daß der Wert des Wasserstoffes von a sich 1 nicht mehr nähern konnte, als es der Fall war.

Hat ein sich einer blanken Oberfläche näherndes Molekül den Akkommodationskoeffizienten a , muß es einen größeren Akkommodationskoeffizienten a_1 annehmen, allmählich wie die Fläche rauher und rauher wird, indem sodann mehrere von den Molekülen mehr als einmal gegen die Fläche stoßen können. Wir nennen die Wahrscheinlichkeit von einem und nur einem Stoße gegen die rauhe Fläche x_1 und die von zwei und nur zwei

Stößen x_2 usw. Ist der Temperaturunterschied zwischen der Fläche und den sich nähernden Gasmolekülen 1° , wird den ein- und nur einmal stoßenden Molekülen $(1 - a)$ Grad an der Temperatur des Körpers fehlen. Den zwei und nur zweimal stoßenden fehlt $(1 - a)^2$ Grad an der Temperatur des Körpers. Wir haben dann

$$1 - a_r = x_1(1 - a) + x_2(1 - a)^2 + x_3(1 - a)^3 + \dots$$

Da die Wahrscheinlichkeit, mehr als einmal zu stoßen, $1 - x_1$ ist, und wenn wir annehmen, daß die Moleküle, die einmal gestoßen haben, die Wahrscheinlichkeit x' besitzen, noch ein- und nur einmal zu stoßen, hat man $x_2 = (1 - x_1)x'$ und in ähnlicher Weise

$$x_3 = (1 - x_1)(1 - x')x'' \quad \text{und} \quad x_4 = (1 - x_1)(1 - x')(1 - x'')x''' \text{ usw.}$$

Ist die Oberfläche nur wenig rau, so muß $x' = x'' = \dots x_1$ sein, und also

$$x_n = (1 - x_1)^{n-1} x_1,$$

woraus folgt

$$1 - a_r = \sum_{n=1}^{\infty} (1 - a)^n (1 - x_1)^{n-1} x_1 = \frac{x_1(1 - a)}{1 - (1 - a)(1 - x_1)},$$

woraus folgt

$$\frac{1}{a_r} - 1 = x_1 \left(\frac{1}{a} - 1 \right).$$

Die Anzahl von Stößen n , die jedes Molekül durchschnittlich gegen die Fläche ausführt, bevor es sie verläßt, ist $n = 1/x_1$, was aus einer einfachen Rechnung ersichtlich ist. Bei Flächen, die nur wenig rau sind, muß man also erwarten, daß $n = \frac{1/a - 1}{1/a_r - 1}$ bei allen Gasen denselben Wert hat. Bei Flächen, die sehr rau sind, also solchen, wo eine große Menge Moleküle weit zwischen die Verästelungen der Fläche eindringt, kann man nicht $x' = x'' = \dots x_1$ setzen; behalten wir aber diese Annahme als eine erste Annäherung, kann man mittels obenstehender Formel n bei den drei Gasen oder vielmehr das Verhältnis zwischen der Anzahl von Stößen gegen die kleinen Platinstückchen des Platinschwarz und der Anzahl von

Stößen gegen das blanke Band berechnen. Man findet, indem n der ersten Reihe gleich Eins gesetzt wird:

	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Platinband I, blank . . .	$n = 1,0$	1,0	1,0
Platinband I, schwach platinirt . .	$n = 2,3$	2,5	2,6
Platinband II, stark platinirt . . .	$n = 4,4$	4,3	5,9

Man sieht, daß bei „Platinband I, schwach platinirt“ die Werte von n der drei Gase tatsächlich einander nahezu gleich sind. Bei „Platinband II, stark platinirt“ hat man $n = 5,9$ bei Kohlensäure gegen 4,4 und 4,3 bei Wasserstoff und Sauerstoff. Die Abweichung würde sich erklären unter der Annahme, daß der Wert von a bei Kohlensäure ca. 1 Proz. zu hoch bestimmt worden wäre, so daß der tatsächliche Wert statt des durch den Versuch gefundenen 0,975 die Größe 0,964 haben sollte. Es scheint kaum Grund vorhanden, anzunehmen, daß sich bei der Kohlensäure eine solche Fehlbestimmung finden sollte, indem man beim Sauerstoff nichts Entsprechendes findet. Der Unterschied scheint vielmehr auf dem theoretisch berechneten Wert des molekularen Leitungsvermögens ε zu beruhen. Bei dessen Berechnung wurde nämlich der Wert von c_p/c_v benutzt, der für Kohlensäure bei Atmosphärendruck gilt. Bei diesen niedrigen Drucken ist es wahrscheinlich, daß c_p/c_v kleiner ist, wie es auch bei höheren Temperaturen der Fall ist. Infolge Amagats Messungen nimmt c_p/c_v bei abnehmendem Druck ab. Wir können somit davon ausgehen, daß c_p/c_v in der Formel, woraus ε gefunden wurde, zu groß berechnet worden ist, und daß ε somit zu klein gefunden wurde. Unter dieser Voraussetzung sollten die Kohlensäurewerte von a etwas zu groß gefunden sein. Völlige Übereinstimmung würde sich ergeben, wenn der benutzte Wert von $c_p/c_v = 1,2995$ durch $c_p/c_v = 1,2957$ ersetzt würde, eine Veränderung, die recht annehmbar erscheinen mag, da sie nur 3 Promille des Wertes beträgt. Wird dieser Wert von c_p/c_v benutzt, so erhalten die Tabellen über a und n folgende Form:

	Wasser- stoff	Sauer- stoff	Kohlen- säure	Wasser- stoff	Sauer- stoff	Kohlen- säure
Platinband I, blank	$a = 0,358$	0,835	0,858	$n = 1,0$	1,0	1,0
Platinband I, schwach platinirt	$a = 0,556$	0,927	0,934	$n = 2,3$	2,5	2,3
Platinband II, stark platinirt	$a = 0,712$	0,956	0,964	$n = 4,4$	4,3	4,4

Aus dieser Veränderung sieht man, wie stark die gefundenen Werte von n durch eine geringe Veränderung von c_p/c_s beeinflusst werden. Die Veränderung des größten der Werte von a bei Kohlensäure hat außerdem im Gefolge, daß die Größe von a gut mit dem übereinstimmt, was man erwarten könnte, falls eine scheinbar ebene Oberfläche so rauh würde, wie sie es wahrscheinlich werden könnte. In dem Falle sollte die Wahrscheinlichkeit x , daß ein Molekül die Oberfläche ein- und nur einmal trifft, etwa $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ betragen. Setzt man in der Formel

$$\frac{1}{a_r} - 1 = x_1 \left(\frac{1}{a} - 1 \right),$$

$a = 0,858$ und $x_1 = \frac{1}{4}$, so findet man $a_r = 0,962$, für $x_1 = \frac{1}{2}$ findet man $a_r = 0,966$ in guter Übereinstimmung mit dem höchsten Wert $a_r = 0,964$ bei Kohlensäure.

Wenn diese Berechnungen auch auf einer etwas losen Grundlage beruhen, da uns eine genaue Kenntnis von c_p/c_s fehlt, scheinen sie doch anzudeuten, daß die ausgeführten Messungen richtig sind, und daß sie, was Sauerstoff und Kohlensäure betrifft, die Werte ergeben haben, die man infolge der Theorie erwarten sollte. Diese wird also hierdurch bestätigt, und was in diesem Zusammenhange von besonderem Interesse ist, es bestätigt sich die in der Theorie aufgestellte Annahme, daß sich die translatorische Energie und die Atomenergie unter den Molekülen voneinander unabhängig verteilen sollten. Hätten diese beiden Energieformen in jedem einzelnen von sämtlichen Molekülen dasselbe Verhältnis gehabt, so hätte man $\frac{10}{9}$ mal so große Werte von ϵ bei Wasserstoff und Sauerstoff und 16 Proz. größere Werte bei Kohlensäure erwartet. Man sieht, daß die Messungen nicht darauf deuten.

Die ausgeführten Messungen gewähren uns das Material zur Berechnung des Strahlungsvermögens des Platinbandes während der verschiedenen Versuche. Man findet für die Konstante C in Stefans Formel mit den dazu gehörigen absoluten Temperaturen T_1' und T_2' , wo T_1' die mittlere Temperatur des Bandes bezeichnet, weshalb das in dieser Weise angewendete Stefansche Gesetz nur eine erste Annäherung ergibt:

	T_1'	T_2'	$C \cdot 10^{12}$	α (Wasserstoff)
Platinband I, blank . . .	373,2	292,5	0,143	0,86
Platinband I, schwach platinirt . . .	374,8	293,7	0,435	0,56
Platinband II, stark platinirt . . .	372,8	291,4	1,154	0,71

Man erhält durch diese Tabelle eine Vorstellung davon, wie α mit dem Grade der Schwärze wächst. Man kann natürlich nicht im voraus sagen, ob α eine eindeutige Funktion von C ist, es ist aber doch recht wahrscheinlich, daß sie es sein wird, wenn die Platinschwarzfällung in derselben Weise, nur in verschiedenen Mengen, ausgeführt wird. Darauf deutet auch der mittels des Wollastondrahtes gefundene Wert $C = 0,158 \cdot 10^{-12}$, der von dem jetzt mittels des blanken Platinbandes gefundenen nicht sehr verschieden ist, und der Flächeninhalt des Wollastondrahtes war eben unter der Voraussetzung berechnet, daß α beim Draht denselben Wert hatte wie beim Band. Beim stark platinirten Platinband war $C = 1,15 \cdot 10^{-12}$, während der Grenzwert beim absolut schwarzen Körper $C = 1,27 \cdot 10^{-12}$ ist. Eine vermehrte Schwärzung durch Kampferruß änderte C nicht wesentlich, verminderte dagegen α bei Wasserstoff von 0,71 auf 0,64, was also eine durchaus ausgeprägte Verminderung ist.

10. Wärmeleitung der Gase bei größerem Druck.

Es sei A_1 und A_2 , Fig. 1, die gegeneinander kehrenden Seiten zweier Metallplatten, deren Temperaturen (beob.) T_1' und T_2' sind, wo $T_1' > T_2'$. Es sei die Entfernung der Platten b groß im Vergleich mit der mittleren Weglänge λ . Wir legen nun zwischen den Platten zwei Ebenen $C_1 C_2$ den Platten parallel

und einander so nahe, daß ihre Entfernung verschwindend klein ist im Vergleich mit der mittleren Weglänge. Die Wärmemenge Q , die in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit zwischen diese beiden Platten übergeführt wird, läßt sich infolge des Gesetzes der molekularen Wärmeleitung durch

$$Q = \varepsilon p \Delta t$$

ausdrücken, wo Δt den Temperaturunterschied zwischen den Gasmolekülen bezeichnet, die in entgegengesetzter Richtung die Platten durchfahren. Dieser Ausdruck ist in der Weise zu verstehen, daß man, falls die Geschwindigkeiten der von rechts kommenden Moleküle sich steigerten, so daß sie die gleichen Geschwindigkeiten hätten wie die von links kommenden, an dieser Stelle in der Gasmasse ein homogenes Gas haben würde, dessen Temperatur wir durch t_1 bezeichnen. In ähnlicher Weise wird die Temperatur der von rechts kommenden Moleküle aufgefaßt. Ist diese t_2 , so hat man $\Delta t = t_1 - t_2$. Da Δt als verschwindend klein im Vergleich mit den absoluten Temperaturen der Gasmasse aufgefaßt wird, kann man die Temperatur des Gases zwischen den beiden Flächen als $(t_1 + t_2)/2$ betrachten, von wo aus die Temperatur sich zu beiden Seiten linear verändert, so daß sie in einer Entfernung x_1 rechts von den Flächen t_2 und in derselben Entfernung links von den Flächen t_1 ist. Die die Flächen durchfahrenden Moleküle werden dann durchschnittlich solche Geschwindigkeiten haben, als wären sie aus den Entfernungen x_1 von den Flächen gekommen. Da x_1 der mittleren Weglänge λ proportional sein muß, setzen wir $2x_1 = k\lambda$, woraus folgt, daß

$$\Delta t = k\lambda \frac{dt}{dx},$$

wo dt/dx der Temperaturgradient zwischen den Platten ist. Ist der Wärmeleitungskoeffizient κ , hat man

$$Q = \kappa \frac{dt}{dx}$$

und somit

$$\kappa = k\varepsilon p \lambda \text{ (Erg.)}$$

Wenn die Geschwindigkeitsauswechselungen der Moleküle bei gegenseitigen Zusammenstößen bei allen Gasen in derselben Weise vonstatten gingen, müßte k bei allen Gasen dieselbe Größe haben. Wird hier der gefundene Wert von ε sowie $p\lambda$,

durch den Reibungskoeffizienten η ausgedrückt, eingesetzt, hat man

$$(14) \quad \alpha = 0,802 \eta \frac{1}{M} \frac{\frac{c_p}{c_v} + 1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} k (\text{g-cal}).$$

Der von O. E. Meyer angeführte Zusammenhang zwischen dem Wärmeleitungs- und Reibungskoeffizienten läßt sich schreiben als

$$(15) \quad \alpha_1 = \frac{8}{3} 0,802 \eta \frac{1}{M} \frac{1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} k_1 (\text{g-cal}).$$

Davon unterscheidet sich die neue Formel also durch Hinzufügen des Faktors

$$\frac{3}{8} \left(\frac{c_p}{c_v} + 1 \right) \frac{k}{k_1},$$

oder der Wärmeleitungskoeffizient soll mutmaßlich von c_p und c_v und nicht von c_v allein abhängig sein.

Setzen wir den Wärmeleitungskoeffizienten des Sauerstoffs nach Winkelmanns Messung gleich 0,000551, so finden wir mit den früher angeführten Werten von c_p/c_v und mit Benutzung von K. Schmitts¹⁾ Werten von η $k = 1,9$ und $k_1 = 1,7$.

In der folgenden Tabelle sind unter $\frac{\alpha_1}{\alpha_1 (\text{Sauerst.})}$ aus der Formel (15) die relativen Wärmeleitungskoeffizienten im Verhältnis zu Sauerstoff berechnet, in der nächsten Kolonne unter $\frac{\alpha}{\alpha (\text{Sauerst.})}$ finden sich die entsprechenden, aus der Formel (14) berechneten Werte und in der letzten Kolonne die entsprechenden beobachteten Werte. Für Helium und Argon ist c_p/c_v durch Berechnung von α und α_1 aus den Formeln (14) und (15) gleich $\frac{5}{3}$ gesetzt.

	$\frac{\alpha_1}{\alpha_1 (\text{Sauerst.})}$	$\frac{\alpha}{\alpha (\text{Sauerst.})}$	$\frac{\alpha}{\alpha (\text{Sauerst.})}$ beob.
Wasserstoff . .	6,80	6,83	7,03
Kohlensäure . .	0,685	0,657	0,608
Helium	4,68	5,20	6,06
Argon	0,525	0,584	0,697

1) K. Schmitt, Ann. d. Phys. 30. p. 398. 1909.

Zur Berechnung von $\frac{x}{x(\text{Sauerst.})}$ beob. wurden bei Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure die Winkelmannschen Werte benutzt. Bei Helium und Argon wurden W. Schwarzes¹⁾ Bestimmungen benutzt. W. Schwarze findet bei atmosphärischer Luft $\frac{5.66}{5.61}$ mal so großes Leitungsvermögen wie Wiedemann, weshalb Schwarzes Werte für Helium und Argon in der Tabelle in diesem Verhältnis vermindert aufgeführt sind.

Man sieht aus der Tabelle, daß Formel (14) besser mit den Beobachtungen übereinstimmt als Formel (15), aber besonders daß sich, was Argon und Helium betrifft, noch eine bedeutende Übereinstimmung findet, die möglicherweise in Beobachtungsfehlern ihre Ursache hat, aber doch teilweise darauf beruhen mag, daß der Ausdruck (14) nur als eine erste Annäherung zu betrachten ist. Betrachten wir indessen diese Annäherung als hinreichend für die folgende Anwendung, und setzen wir $k = 1,9$, so hat man

$$\alpha = 1,9 \varepsilon p \lambda.$$

Bei gewöhnlichen Wärmeleitungsbestimmungen ist die Entfernung zwischen den beiden Platten A und B vielmal größer als die mittlere Weglänge, und man wird somit keinen großen Fehler begehen, wenn man von den besonderen Verhältnissen dicht bei den Platten absieht. Die Größe Δt des Temperatursprunges bei jeder der Platten kann übrigens berechnet werden unter der Annahme, daß das Gas den Platten gegenüber den bekannten Akkommodationskoeffizienten a hat. Bei den im theoretischen Abschnitt benutzten Bezeichnungen hat man für die Moleküle, die sich in unmittelbarer Nähe der Platte A befinden, daß

$$\Omega_2^2 = \Omega_2'^2 \quad \text{und} \quad \Omega_1^2 = \Omega_2'^2 + a(\Omega_1'^2 - \Omega_2'^2).$$

Wird Ω_2^2 durch die dieser Größe proportionalen Temperaturen ersetzt, so können die Gleichungen in folgender Weise geschrieben werden

$$t_2 = t_2' \quad \text{und} \quad t_1 = t_2 + a(T_1' - t_2).$$

Hier bezeichnet T_1' die Temperatur der Platte A , und da t aus Ω^2 in derselben Weise bestimmt ist wie T_1' aus $\Omega_1'^2$,

1) W. Schwarze, Ann. d. Phys. 11. p. 328. 1903.

kann man t_2 als die Temperatur der Molekülgruppe auffassen, die sich der Platte A von einer vollständig rauhen Fläche mit der Temperatur t_2' nähert, während t_1 die Temperatur der Molekülgruppe ist, welche die Platte A verläßt. Die an die Platte A grenzende Gasschicht hat dann die Temperatur $(t_1 + t_2)/2$, weshalb der Temperatursprung

$$\Delta' t = T' - \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{2-a}{2a} (t_1 - t_2)$$

wird.

Nennen wir die pro Sek. cm^2 übergeführte Wärmemenge Q , so hat man

$$Q = \varepsilon p (t_1 - t_2) = \alpha \frac{dt}{dx},$$

und da $\alpha = k \varepsilon p \lambda$, so ist

$$t_1 - t_2 = k \lambda \frac{dt}{dx},$$

und somit

$$\Delta' t = \frac{2-a}{2a} k \lambda \frac{dt}{dx},$$

wo a der Akkommodationskoeffizient, $k = 1,9$, λ die mittlere Weglänge und dt/dx der Temperaturgradient im Gase zwischen den Platten ist. Die Weglänge γ , durch die Warburg den Temperatursprung charakterisiert und die durch die Entfernung hinter der Oberfläche der Platte bestimmt ist, wo die Temperatur des Gases der der Platte gleich sein würde, falls die Temperaturgradienten des Gases sich unverändert fortsetzte, ist, wie man sieht,

$$\gamma = \Delta' t \cdot \frac{dx}{dt},$$

weshalb wir finden

$$\gamma = \frac{2-a}{2a} k \lambda.$$

Für Glas und glattes blankes Platin, wo man bei Wasserstoff $a = 0,26$ hat, haben wir also

$$\gamma = 6,4 \lambda.$$

Die Größe γ fand v. Smoluchowski¹⁾ 6,96. E. Gehrcke²⁾ fand für eine Metallröhre 5,70, was darauf deuten mag, daß

1) M. v. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. p. 110. 1898.

2) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 2. p. 113. 1900.

das Metall nicht ganz glatt und blank war. Für stark platinirte Platinplatten, wo $a = 0,712$, hat man $\gamma = 1,72$, also kleiner als $\frac{1}{3}$ des für die glatte, blanke Fläche geltenden Wertes. Für Sauerstoff und Kohlensäure, wo a für eine recht blanke Fläche 0,84 beträgt, haben wir $\gamma = 1,31 \lambda$. Für eine absolut raue Fläche, wo $a = 1$, ist zu erwarten

$$\gamma = \frac{1}{3} k \lambda = 0,95 \lambda.$$

Man sieht, daß hier Ursache vorhanden sein mag, den Temperatursprung zu berücksichtigen, namentlich wenn man einen dünnen Draht (Schleiermachers Methode), oder wenn man parallele Flächen mit sehr geringer Entfernung zwischen den Platten (Stefans Methode, Christiansens Säule) bei den Bestimmungen benutzt. Ist λ klein im Vergleich mit der Entfernung der Platten b , findet man x aus der Gleichung

$$Q = x \frac{T_1' - T_2'}{b + 2\gamma} = x \frac{T_1' - T_2'}{b + \frac{2-a}{a} k \lambda}.$$

Ist die Entfernung der Platten z. B. $\frac{1}{10}$ mm, so würde man bei Atmosphärendruck einen Fehler von $2\frac{1}{3}$ Proz. begehen, wenn man bei einer Bestimmung in Wasserstoff blanke und glatte Flächen benutzt, ohne den Temperatursprung zu berücksichtigen.

Köbenhavns Universitet, Januar 1911.

(Eingegangen 11. Januar 1911.)

2. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilwirkung; von Günther Schulze.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Der Zweck dieser Arbeit ist, die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilwirkung in möglichst vielen wässrigen Lösungen zu bestimmen und die bestehenden Gesetze aufzusuchen. Von den verschiedenen Ventilmetallen eignet sich hierzu am besten das Tantal, da es die Ventilwirkung in allen bisher untersuchten Elektrolyten, mit alleiniger Ausnahme der freien Flußsäure, zeigt und jetzt in großer Reinheit käuflich¹⁾ zu haben ist. Mit den an Tantal gewonnenen Ergebnissen sollen dann die Erscheinungen an den anderen Ventilmetallen verglichen werden.

Legt man eine elektrolytische Zelle, bestehend aus einer Tantalanode, einer indifferenten Kathode (Pt) und irgend einem Elektrolyten, in Serie mit einem Vorschaltwiderstand an eine genügend hohe Gleichspannung und belastet sie mit einer konstant gehaltenen Stromstärke, so nimmt der Spannungsverlust an der Oberfläche des Tantals mit der Dauer der Einschaltung in einer für den jeweils benutzten Elektrolyten typischen Weise zu. In nachstehender Fig. 1 sind die wichtigsten Typen solcher Spannungsbildung schematisch wiedergegeben. Die Kurve II besteht aus den drei Stücken *a*, *b* und *c*. In *a* steigt die Spannung ohne Schwankungen schnell und annähernd proportional der Zeit, bisweilen auch etwas beschleunigt, an. Bei einer bestimmten Spannung, der „Funken-spannung“, setzen plötzlich Funken vom Elektrolyten zum

1) Siemens & Halske, Glühlampenwerk.

Tantal ein, dem ausgeruhten Auge im Dunkeln unmittelbar sichtbar, indirekt auch an den Zuckungen des Spannungsmessers erkennbar. Hierbei sinkt der Gradient der Formierungskurve auf einen beträchtlich niedrigeren, ebenfalls meist konstanten Wert, so daß die Stücke *a* und *b* durch eine Ecke, den „Knick 1“, voneinander getrennt sind.

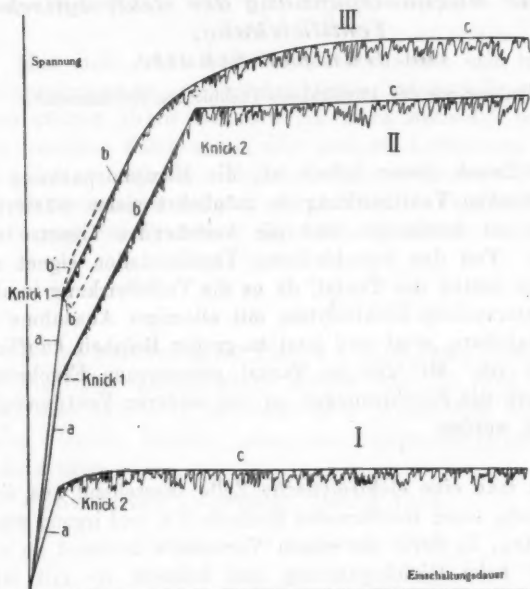


Fig. 1. Schematische Darstellung typischer Formierungskurven des Tantals.

Die in *b* durch die andauernden, feinen Funkenentladungen hervorgerufenen Schwankungen sind in der Kurve schematisch wiedergegeben. Die Größe der Schwankungen hängt vom Elektrolyten ab. Zuweilen betragen sie weniger als 1 Proz., zuweilen steigen sie auf 10 Proz. und mehr der jeweiligen Spannung an. Mit der Zunahme der Spannung werden die Funken heller. Schon ehe sie auch im Tageslichte zu sehen sind, verraten sie sich durch feine Gasstrahlen, die manchmal von rasch wechselnden, manchmal längere Zeit von denselben

Punkten der Tantaloberfläche aus explosionsartig hervorgeschleudert werden, als ob dauernd mikroskopische Sprengungen auf dem Tantal stattfänden (vgl. Fig. 2).

Die Funken scheinen trotz des hellen Lichtes, das sie bei höheren Spannungen ausstrahlen, sehr klein zu sein, denn selbst nach stundenlangem Funkenspiele auf einem so weichen Metalle wie Aluminium bietet die durch die Formierung auf der Oberfläche geschaffene Oxydschicht ein vollkommen glattes, gleichmäßiges Aussehen.

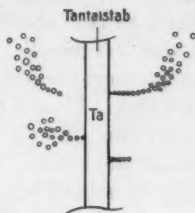


Fig. 2.

Daß die Spannung bei den Funkenentladungen so wenig sinkt, hat zwei Ursachen. Erstens liegt der zunächst außerordentlich kurzen Funkenstrecke die sehr große, bis zur Funkenspannung aufgeladene Kapazität der wirksamen Schicht parallel¹⁾, so daß dem Funken schon bei geringer Spannungsabnahme große Elektrizitätsmengen zufließen. Zweitens vergrößern diese Elektrizitätsmengen durch elektrolytische und thermische Gasentwicklung die Funkenlänge so stark, daß der Funke schon wieder erlischt, ehe die Spannung wesentlich gesunken ist. Wie weit sie sinkt, hängt vor allem vom Funkenwiderstand und dieser wieder vom Material der Kathode, des Elektrolyten, ab.

Verringert man den Druck über der Zelle durch Evakuieren bis auf den Dampfdruck der Lösung, so sinkt der Funkenwiderstand so stark, daß die Funkenstrecke bei 500—600 Volt Spannung vor dem Erlöschen jedes Funkens eine Länge von mehreren Millimetern erreicht. Man erhält das sehr prächtige Phänomen farbig leuchtender Fackeln, die mit einem weißen Punkte auf der Anode aufsitzen und in dem Augenblicke, in dem wieder Atmosphärendruck zugelassen wird, zu einem feinen weißen Fleck zusammensinken.

Sobald die im Kurvenstück *b* weitersteigende Spannung einen für jeden Elektrolyten charakteristischen Betrag erreicht

1) Z. B. bei Tantal und 100 Volt Spannung pro Quadratmeter Oberfläche 0,14 Mikrofarad.

hat, hört sie fast völlig zu steigen auf. An b schließt sich mit einer in vielen Elektrolyten scharf ausgeprägten Ecke, dem „Knick 2“, das Kurvenstück c , das teils von vornherein horizontal verläuft, teils sich asymptotisch der Horizontalen nähert, so daß der Gradient von c unmittelbar hinter dem Knick 2 am größten ist und mit zunehmender Einschaltungsdauer auf Null sinkt. Die Maximalspannung ist erreicht. Dabei treten Funken auf, die ein scharfes Geräusch äußern, wie knirschender Schnee an kalten Tagen. In anderen Elektrolyten geht b in c in kontinuierlicher Krümmung ohne Knick über, wie es Kurve III darstellt. Um nun die Maximalspannungen verschiedener Kurventypen vergleichen zu können, wird im folgenden nicht nur die „Maximalspannung bei Knick 2“, sondern auch die „Maximalspannung nach 180 Minuten“ (oder einer anderen Zeit, in der genügende Konstanz der Spannung erreicht ist) angegeben werden.

Auch bei Knick 1 finden sich Variationen. Zwischen a und b schiebt sich bisweilen ein Kurvenstück b' , wobei die Spannung zeitweise sogar sinken kann, ein Fall, der z. B. bei den Salzen der Ameisensäurereihe vorliegt.

Als „Knick 1“ ist stets der Punkt angesehen, an dem der Funkenübergang einsetzt.

Liegt die Maximalspannung des Elektrolyten unterhalb 150–200 Volt, so ist meistens nur ein Knick vorhanden und es entsteht die Kurve I. Da dieser Knick die Maximalspannung einleitet, sei er auch „Knick 2“ genannt. Knick 1 und Kurvenstück b fehlen dann.

Die beiden Knicke der Kurve II (Fig. 1) haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den sogenannten Nernst-Glaserschen Knickpunkten. Die genannten Forscher untersuchten¹⁾ die Spannung zwischen Platinelektroden z. B. in KOH-Lösung als Funktion der Stromdichte, indem sie als Kathode eine sehr große Wasserstoffelektrode und als Anode eine Platinspitze benutzten, so daß die Spannung mit der Stromdichte nur an der Anode merklich anstieg. Sie erhielten dann die Kurve der Fig. 3, die sie folgendermaßen erklären: In a ist nur die Stromstärke vorhanden, die durch freiwillige Depolarisation

1) W. Nernst, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1897. p. 1547.

möglich gemacht wird. Bei Knick 1 beginnt die Entladung einer Ionenart, bei Knick 2 tritt die Entladung einer zweiten Ionenart hinzu. Sie nehmen an, daß Wasser außer in $\text{H}'\text{OH}'$ auch in $\text{O}''\text{H}'\text{H}'$ dissoziiert ist, und daß bei Knick 1 die Entladung der O'' -Ionen, bei Knick 2 die der OH' -Ionen des KOH beginnt.

Ähnliche Schlüsse dürften sich auch für die Knicke der Kurve II (Fig. 1) ziehen lassen, etwa daß bei Knick 1 eine Art Funkenentladung möglich wird und bei Knick 2 eine zweite stärkere Art hinzutritt, die kein weiteres Steigen der Spannung zuläßt.

Da Knick 1 bei demselben Ventilmittel nicht sehr verschieden hoch liegt, bei verschiedenen Ventilmetallen in gleichen Elektrolyten jedoch recht verschiedene Werte annimmt, scheint er hauptsächlich durch das Ventilmittel verursacht und durch den Elektrolyten nur modifiziert zu sein, während Knick 2 nur vom Elektrolyten abhängig zu sein scheint.

Deshalb handelt diese Arbeit vorzugsweise von Knick 2.

Als maßgebende Spannungskurve ist stets die obere Begrenzungskurve der Funkenschwankungen genommen, die den in Fig. 1 glatt ausgezogenen Kurven entspricht.

Vielfach genügt es, die wichtigsten Bestimmungsstücke der Kurven zu kennen. Das sind die drei Gradienten a , b , c (unmittelbar hinter Knick 2) und die beiden Knicke 1 und 2. Von diesen Stücken ist Knick 2 und damit die Maximalspannung selbst am konstantesten.

Ferner hängen a und b von der Stromdichte und Temperatur ab, während Knick 1 und 2 davon unabhängig sind.

Die zu den Versuchen benutzten Tantalstäbe hatten kreisförmigen Querschnitt, 1 mm Durchmesser und 80 mm Länge. Vor jedem Versuche wurden sie durch Abschmiegeln und Nachpolieren sorgfältig gesäubert und dann teils von unten her unter Abdichtung mit Siegelack, teils von oben her ohne Abdichtung in die elektrolytische Zelle eingeführt. Die andere Elektrode war ein Platinblech. Die Zelle tauchte in Eis.

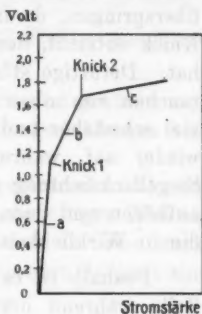


Fig. 3.

Bei der Einführung des Tantales in den Elektrolyten ist Wert darauf zu legen, daß nicht Funken vom Elektrolyten zu den an ihn grenzenden, nicht formierten Teilen des Tantales überspringen, da in der Formierungskurve dadurch leicht ein Knick entsteht, der mit der Formierung an sich nichts zu tun hat. Derartige störende Funken entstehen leichter beim Eintauchen von oben her (ohne Abdichtung), sind dann jedoch viel schwächer und hören meistens nach kurzer Zeit von selbst wieder auf, während die Funken, die sich einmal zwischen Siegellackdichtung und Tantal gebildet haben, fast nie wieder aufhören und dann leicht eine Maximalspannung vortäuschen, die in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

Deshalb ist es durchaus erforderlich, die Vorgänge in der Zelle während der Formierung mit dem Auge dauernd zu überwachen.

Trotz des jedesmaligen Blankschmirgels war der Verbrauch an Tantal recht gering, da die durch die Formierung gebildete Oxydschicht sehr dünn und das Tantal so hart ist, daß der Schmirgel nur das Oxyd wegnimmt und das Tantal selbst kaum angreift. Im ganzen wurden mit Tantal über 250 Formierungen ausgeführt und dabei nur acht Stäbe aufgebraucht.

Wo nichts anderes ausdrücklich angegeben ist, war die konstante Formierungsstromdichte stets 2 Milliampere pro Quadratcentimeter Tantaloberfläche. Zu Beginn des Versuches wurde das Tantal, soweit keine Metallfällung zu befürchten war, mit dieser Stromdichte 2 Minuten lang kathodisch mit Wasserstoff polarisiert, um besser definierte Oberflächen zu haben und Spuren von Verunreinigungen zu beseitigen. Darauf wurde die Stromrichtung umgekehrt und bei konstant gehaltener Stromdichte, die Spannung an der Zelle anfangs alle 30 Sek. später in selteneren Intervallen abgelesen, bis die Maximalspannung eingetreten war, wozu im allgemeinen drei Stunden genügten.

Ehe nun die Ermittlung der spezifischen, das heißt auf gleiche Konzentration bezogenen Maximalspannung, ausgeführt werden kann, ist die Frage zu beantworten, welche Konzentration für die Maximalspannung maßgebend ist.

Die gesamte Molekularkonzentration („Gesamtkonzentration“)?

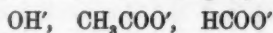
Die gesamte Äquivalentkonzentration?

Die Ionenkonzentration?

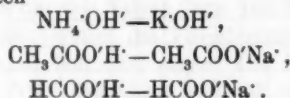
Die Ionenäquivalentkonzentration („Elektronenkonzentration“)?

Die Bezeichnung Elektronenkonzentration ist gewählt, weil hier in der Volumeneinheit gleichviel Ladungselektronen vorhanden sind.

Die Entscheidung zwischen Gesamtkonzentration und Ionenkonzentration läßt sich leicht mit Hilfe einwertiger Elektrolyte mit gleichen Anionen treffen, von denen der eine stark, der andere kaum dissoziiert ist. Die geeignetsten Anionen sind

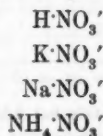


in den Elektrolyten



Von jeder Gruppe lassen sich sowohl Lösungen gleicher Gesamtkonzentration, aber sehr verschiedener Ionenkonzentration, als auch Lösungen gleicher Ionenkonzentration, aber sehr verschiedener Gesamtkonzentration herstellen.

Da aber außer der Konzentration auch das Kation geändert wird, so ist zunächst zu untersuchen, ob nicht auch die benutzten Kationen H' , K' , Na' , NH_4' verschiedene Maximalspannungen ergeben. Hierzu eignen sich die Salze



etwa in 0,05 normaler Lösung. Da sie alle das gleiche Anion enthalten und auch nahezu gleichweit dissoziiert sind, unterscheiden sie sich nur durch das Kation. Umstehende Fig. 4 zeigt die Formierungskurven der vier Salze. Bis 440 Volt fallen die Kurven so nahe zusammen, daß nur die mittlere Kurve ausgezogen wurde. Knick 1 liegt bei 170 Volt, Knick 2

bei etwa 470 Volt für K , Na , NH_4 . Der Gradient von b nimmt langsam ab, der von c sinkt schnell auf Null. Bei H liegt Knick 2 bei 440 Volt. Hier liegen anscheinend sekundäre Störungen vor, die sich bei einigen anderen Elektrolyten wiederfinden und deren Ursache nicht klar ist. Sie sind dadurch

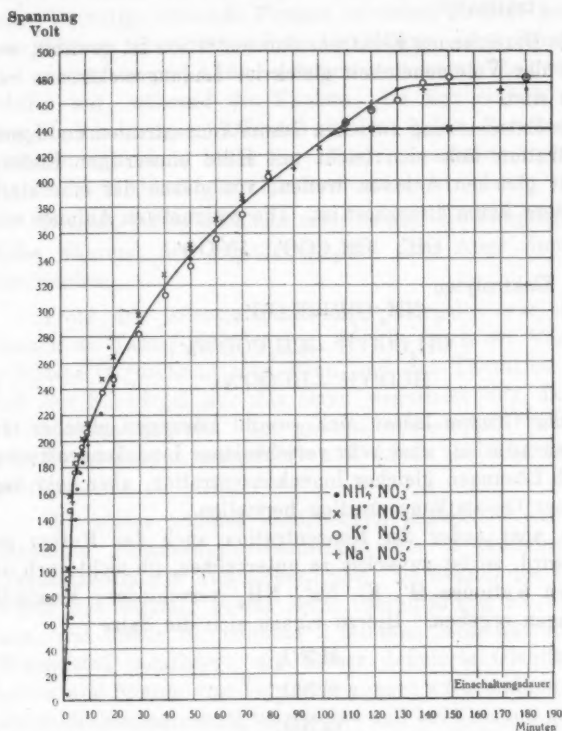


Fig. 4. Formierungen des Tantals bei 2 M.-A./qcm in 0,05 elektronen-normalen Lösungen der Elektrolyte.

gekennzeichnet, daß es nicht zur Ausbildung lauter Funken kommt und daß das Tantal an den Stellen, an denen die Funken einige Zeit übergegangen sind, weißliche Anfrassungen zeigt. Beide Erscheinungen sind charakteristisch für das Nichterreichen der Maximalspannung. Die folgende Tab. I

zeigt, daß diese Erscheinung auch bei anderen freien Säuren wiederkehrt, so daß vielleicht ein Angriff der Säure auf das Tantal die Ursache ist.

Tabelle I.

Elektrolyt	Maximalspannung	Einschaltungs- dauer	Differenz
0,05 Ionennormale $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$	422 Volt	300 Min.	} 23 Volt
0,05 „ $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	445 „	180 „	
0,05 „ $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	437 „	300 „	} 48 „
0,05 „ $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	480 „	180 „	

Charakteristisch ist in beiden Fällen auch das langsame Erreichen der Maximalspannung bei den Säuren. Erst nach 300 Minuten ist bei ihnen die Spannung hinreichend konstant geworden, während bei den Salzen dazu 180 Minuten genügen. Bis nahezu 400 Volt verläuft die Formierung gleichschnell.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Maximalspannung liegt bei K^+ , Na^+ , NH_4^+ gleichhoch, bei H^+ dagegen um etwa 7 Proz. niedriger.

Nunmehr wurden folgende Lösungen untersucht.

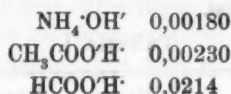
Tabelle II.

Nr.	Elektrolyt	Gesamt- normalität	Ionen- normalität
a { 1	NH_4OH	5,4	0,0111
	NaOH	5,4	1,5 *
	NaOH	0,0118	0,0111
b { 1	CH_3COOH	3,5	0,0079
	CH_3COONa	3,5	0,8 *
	CH_3COONa	0,0084	0,0079
c { 1	HCOOH	14,0	0,055
	HCOONa	—	—
	HCOONa	0,063	0,055

* Aus Leitfähigkeitsmessungen. Nur der Größenordnung nach richtig.

Die Gesamtkonzentration von 1 und 2 wurde durch Titrieren mit Normalnatriumkarbonatlösung und Lackmus, die

von 3 aus dem Dissoziationsgrad ermittelt. Die Ionenkonzentration von 1 wurde aus der Dissoziationskonstante



nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Die Ionenkonzentration von 2 und 3 wurden durch Leitfähigkeitsmessungen erhalten. Die von 2 sind infolgedessen nur der Größenordnung nach richtig. Die Lösungen 1 und 2 haben gleiche Gesamtkonzentration, aber sehr verschiedene Ionenkonzentration, die Lösungen 2 und 3 gleiche Ionenkonzentration, aber sehr verschiedene Gesamtkonzentration. Die Lösung 2 von $\text{HCOO}'\text{Na}'$ ist in der gegebenen Konzentration nicht herstellbar. Die Formierungskurven zeigt Fig. 5.

Für Lösungen gleicher Gesamtkonzentration ergeben sich die Maximalspannungen.

OH' 5,4 normal		CH ₃ COO' 3,5 normal	
NH ₄ 'OH'	540 Volt	CH ₃ COO'H'	620 Volt
Na'OH'	37 „	CH ₃ COO'Na'	266 „

Lösungen gleicher Gesamtkonzentration, aber sehr verschiedener Ionenkonzentration geben sehr verschiedene Maximalspannungen.

Für Lösungen gleicher Ionenkonzentration ergibt sich

OH' 0,0111 Ionennormal		CH ₃ COO' 0,00793 Ionennormal		HCOO' 0,055 Ionennormal	
NH ₄ 'OH'	540 Volt	CH ₃ COO'H'	620 Volt	HCOO'H'	500 Volt
Na'OH'	590 „	CH ₃ COO'Na'	710 „	HCOO'Na'	480 „

Lösungen gleicher Ionenkonzentration, aber sehr verschiedener Gesamtkonzentration geben nahezu gleiche Maximalspannungen.

Bei OH' besteht ein Unterschied von 8,5 Proz., bei CH₃COO' ein größerer, teilweise durch das abnorme Verhalten des H' erklärter von 12,7 Proz. Bei HCOO', für das absichtlich eine sehr hohe Konzentration gewählt wurde, hat die

konzentrierte Lösung die höhere Maximalspannung, und der Unterschied beträgt 4 Proz

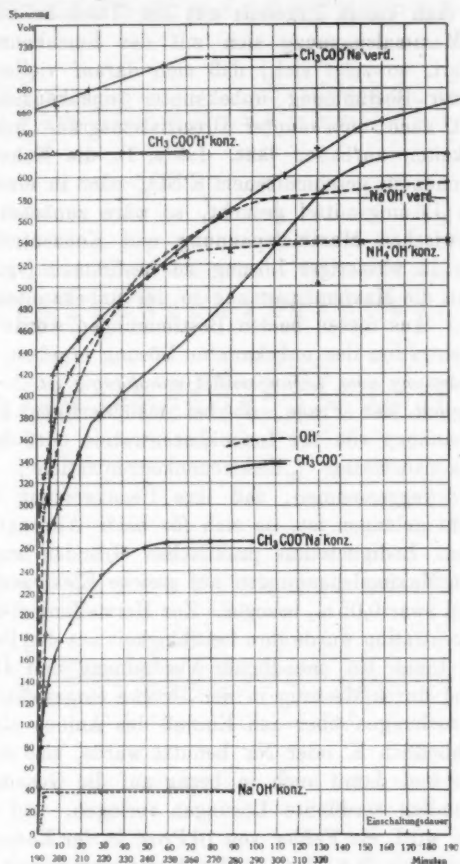


Fig. 5. Formierungskurven des Tantals in den angegebenen Elektrolyten bei 2 M.-A./qcm.

Daß solche Unterschiede bei Lösungen vorkommen, deren Gesamtkonzentrationen im Verhältnis 1 : 500, 1 : 400 und 1 : 250 stehen, erscheint erklärlich.

Die Versuche ergeben also: Die Maximalspannung hängt

in einwertigen Elektrolyten von der Ionenkonzentration, nicht von der Gesamtkonzentration ab.

Hält man dieses Ergebnis mit der Tatsache zusammen, daß die Maximalspannung sich mit der Ionenkonzentration stark ändert, so zeigt sich, daß sich darauf vielleicht eine Methode zur Bestimmung unbekannter Ionenkonzentrationen und damit auch unbekannter Dissoziationsgrade und Ionenbeweglichkeiten aufbauen läßt. Ist z. B. die Konzentration der NO_3 -Ionen in geschmolzenem KNO_3 oder in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel gesucht, so wäre zunächst die Beziehung zwischen Maximalspannung und Konzentration der NO_3 -Ionen in wässriger Lösung zu bestimmen (vgl. p. 689) und sodann die Maximalspannung in der unbekannten Lösung zu messen. Aus diesen beiden Bestimmungen würde sich die Ionenkonzentration der unbekannten Lösung ergeben, *wenn die Maximalspannung vom Lösungsmittel unabhängig ist.*

Bezüglich der Frage, ob bei mehrwertigen Ionen die Maximalspannung von der Ionenkonzentration oder der Ionenäquivalentkonzentration („Elektronenkonzentration“) abhängt, sei hier vorweggenommen, daß ihre Beantwortung in dieser Arbeit nicht gelungen ist, da sich für beide Alternativen Belege finden. Lediglich aus praktischen Gründen wurden die spezifischen Maximalspannungen auf gleiche Elektronenkonzentration, und zwar 0,05 n., bezogen. Zur Herstellung dieser Elektronenkonzentration wurde ihre Leitfähigkeit aus den Beweglichkeiten der Ionen bei unendlicher Verdünnung und 18°C . berechnet und durch Messung in der Brücke eingestellt. Da bei den Untersuchungen über den Einfluß des Anions als Kation fast ausschließlich K^+ oder Na^+ benutzt wurde, also stets stark dissoziierte und damit auch in bezug auf die Gesamtkonzentration ziemlich verdünnte Lösungen vorlagen, und da, wie sich zeigen wird, ein Fehler von 10 Proz. in der Konzentration einen Fehler von 2,4 Proz. in der Maximalspannung bedingt, erscheint dieses Verfahren zulässig. In der folgenden Tab. III sind die benutzten Beweglichkeiten der Ionen zusammengestellt. Sie sind teils dem Lehrbuch der praktischen Physik von Kohlrausch, teils der bekannten Bredigschen Arbeit¹⁾, teils dem

1) G. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 161. 1894.

Tabelle III.
Ionenbeweglichkeiten bei 18° C. Geordnet nach dem natürlichen System der Elemente.

Kationen		Anionen	
H	315 K.	OH	174 K.
Na	43,5 "	CuCy ₂	(70)
K	64,6 "	AgCy ₂	43 B.
NH ₄	64 "	AmCl ₄	(60)
Ag	54,3 "	AmCy ₄	(70)
$\frac{1}{2}$ Cu	46 "	$\frac{1}{2}$ ZnCy ₄	63 A.
$\frac{1}{2}$ Mg	45 "	$\frac{1}{2}$ CdCy ₄	56 "
$\frac{1}{2}$ Ca	51 "	$\frac{1}{2}$ HgCy ₄	70 "
$\frac{1}{2}$ Sr	51 "	BO ₂	39 B.
$\frac{1}{2}$ Al	39 B.	AlO ₂	(65)
$\frac{1}{2}$ Pb	61 K.	HCO ₂	(60)
$\frac{1}{2}$ Cr	56 B.	$\frac{1}{2}$ CO ₂	60 B.
$\frac{1}{2}$ UO ₂	(40)	HC ₂ O ₄	40 "
$\frac{1}{2}$ Mn	(50)	$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄	63 K.
$\frac{1}{2}$ Fe	(50)	$\frac{1}{2}$ Weinsäure	53 B.
$\frac{1}{2}$ Fe	(50)	$\frac{1}{2}$ Zitronens.	62 "
$\frac{1}{2}$ Co	46 K. u. H.	HCOO	47 K.
$\frac{1}{2}$ Ni	46 "	CH ₃ COO	35 "
$\frac{1}{2}$ Pd	(50)	C ₂ H ₃ COO	31 "
$\frac{1}{2}$ Rh	(50)	C ₂ H ₅ COO	28 B.
$\frac{1}{2}$ Ir	(50)	C ₄ H ₉ COO	26 "
.		C ₆ H ₁₃ COO	(22)
		CCl ₃ COO	30 B.
		Zimtsäure	25 "
		$\frac{1}{2}$ SiF ₆	56 K. u. H.
		$\frac{1}{2}$ TiF ₆	(55)
		$\frac{1}{2}$ SnO ₂	(60)
		NO ₂	67 B.
		NO ₃	61,7 K.
		N ₂	60 A.
		CN	63,7 "
		CNS	56,6 K.
		PO ₃	67 A.
		$\frac{1}{2}$ HPO ₄	51 B.
		H ₂ PO ₄	31 "
		AsO ₃	44 "
		$\frac{1}{2}$ HAsO ₄	50 "
		H ₂ AsO ₄	29 "
		$\frac{1}{2}$ H ₂ Sb ₂ O ₃	(60)
		$\frac{1}{2}$ SbS ₄	(60)
		$\frac{1}{2}$ BiJ ₆	(60)
		SH	40 A.
		$\frac{1}{2}$ SO ₃	60 B.
		HSO ₃	71 K. u. H.
		$\frac{1}{2}$ S ₂ O ₃	83 B.
		$\frac{1}{2}$ SO ₄	68 K.
		$\frac{1}{2}$ CrO ₄	72 B.
		$\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₇	64 "
		$\frac{1}{2}$ C ₂ (C ₂ O ₄) ₂	69 B.
		$\frac{1}{2}$ C ₂ Cy ₆	90 "
		$\frac{1}{2}$ MoO ₄	64 "
		$\frac{1}{2}$ WO ₄	60 "
		F	46,6 K.
		Cl	65,5 "
		ClO ₃	55 "
		MnO ₄	52 B.
		Br	67 K.
		BrO ₃	46 "
		J	66,5 "
		JO ₃	34 "
		$\frac{1}{2}$ FeCy ₆	82 B.
		$\frac{1}{4}$ FeCy ₆	83 "
		$\frac{1}{2}$ FeCy ₆ NO	(80)
		$\frac{1}{2}$ Fe(C ₂ O ₄) ₂	66 B.
		$\frac{1}{2}$ CoCy ₆	82 "
		$\frac{1}{2}$ NiCy ₆	71 "
		$\frac{1}{2}$ PtCy ₆	73 "
		$\frac{1}{2}$ PtCl ₆	60 "
		$\frac{1}{2}$ RhCl ₆	(60)
		$\frac{1}{2}$ PdCl ₄	(60)
		$\frac{1}{2}$ IrCl ₆	(60)

K.: Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.

K. u. H.: Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen d. Elektrolyte.

B.: Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, p. 191. 1894.

A.: Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie.

Aebegg'schen Handbuch der anorganischen Chemie entnommen, teils endlich, wo gar keine Messungen vorlagen, nach den Beweglichkeiten ähnlicher Ionen geschätzt. Letztere Werte sind eingeklammert.

Durch diese Beweglichkeiten sind die benutzten Ionenkonzentrationen definiert.

Die erste, bei der Untersuchung der spezifischen Maximalspannung zu beantwortende Frage ist: Von welchen Eigenschaften

der Anionen ist die Maximalspannung abhängig? Früher habe ich gezeigt¹⁾, daß die Maximalspannung der Anionen CrO_4^{--} und Fe(CN)_6^{--} abnorm gering ist. Es liegt nahe, zu untersuchen, ob dieses eine zufällige Eigenschaft der beiden Anionen ist, oder ob etwa alle Anionen, die Cr oder Fe enthalten, eine solche Erniedrigung der Maximalspannung zeigen. Tab. IV und die Kurven Fig. 6 geben die Resultate dieser Untersuchung. Zum Vergleich sind der Tabelle die Maximalspannungen der ähnlichen nicht metallhaltigen Anionen stark erniedrigte Maximalspannung, die sekundär von den übrigen im Anion befindlichen Atomen nur wenig modifiziert wird.

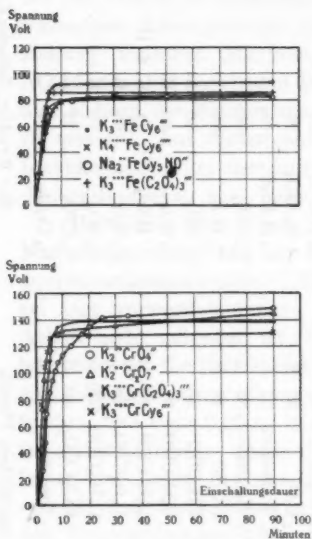


Fig. 6. Formierung von Tantal in den angegebenen Eisen- und Chrom-haltigen Elektrolyten in 0,05 elektronennormaler Lösung bei 2 M.-A./qem.

Aus der Tabelle folgt: Jedes der drei Metalle Pt, Fe, Cr bewirkt für das Anion, in dem es enthalten ist, eine annähernd gleiche, gegenüber der Maximalspannung der ähnlichen nicht metallhaltigen Anionen stark erniedrigte Maximalspannung,

die sekundär von den übrigen im Anion befindlichen Atomen nur wenig modifiziert wird.

1) G. Schulze, Ann. d. Phys. 23. p. 233. 1907.

Da nun diese drei Metalle keine Ausnahmestellung einnehmen, dürfte es erlaubt sein, diesen Schluß zu verallgemeinern und zu sagen:

Die einem nichtmetallischen Anion zukommende Maximalspannung wird durch den Eintritt eines Metalles in das Anion bis zu einem für jedes Metall charakteristischen Betrage erniedrigt, der in der spezifischen Maximalspannung des metallhaltigen Anions seinen Ausdruck findet. Die Größe der Erniedrigung und damit die Maximalspannung wird sekundär durch die Konstitution des Anions modifiziert.

Die Tab. IV gibt auch einen Anhaltspunkt für die Frage, ob Elektronenkonzentration oder Ionenkonzentration maßgebend ist. In den vier eisenhaltigen Elektrolyten gleicher Elektronenkonzentration nimmt die Ionenkonzentration von dem zweiwertigen über die dreiwertigen zum vierwertigen Anion im Verhältnis 1:1,5:2 ab und dementsprechend wächst die Maximalspannung. Deshalb wurden die vier Salze auch bei gleicher (0,05 n.) Ionenkonzentration untersucht und außer dem Tantal noch Aluminium benutzt. Die Versuche wurden zur Verkürzung der Beobachtungsdauer bei dem Dreifachen der sonst benutzten Stromdichte ausgeführt (6 M.-A./qcm bei Ta, 12 M.-A./qcm bei Al) und sind in Tab. V zusammengestellt.

Die Tabelle zeigt:

1. Die Maximalspannungen bei Knick 2 liegen bei beiden Metallen (bei Al mit Ausnahme von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) viel näher zusammen als bei gleicher Elektronenkonzentration, so daß hiernach die Ionenkonzentration und nicht die Elektronenkonzentration für die Maximalspannung maßgebend zu sein scheint.

2. Knick 2 liegt bei Al und Ta fast gleich hoch, und zwar ist im Mittel

$$\frac{\text{Maximalspannung Al}}{\text{Maximalspannung Ta}} = 1,08,$$

wenn $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ beiseite gelassen wird.

Zur weiteren Prüfung der Frage nach der maßgebenden Konzentration lassen sich die Anionen schwacher, mehrbasischer Säuren heranziehen.

Tabelle IV.
Tantal in 0,05 elektronennormalen Lösungen. Stromdichte 2 M.-A. . .
qcm

Metall	Kation	Anion	Grad a	Grad c	Maximalspannung		
					bei Knick 2	nach 90 Min.	
Cr	K ⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻	37 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	0,17 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	131 Volt	145 Volt	
	"	CrO ₄ ²⁻	28 "	0,10 "	141 "	148 "	
	"	Cr(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	23 "	0,05 "	134 "	138 "	
	"	CrCy ₆ ³⁻	40 "	0,05 "	126 "	130 "	
Fe	Mittel	—	32 "	0,09 "	133 "	140 "	
	Na ⁺	FeCy ₆ NO ²⁻	20 "	0,07 "	76 "	82 "	
	K ⁺	FeC ₂ O ₄ ²⁻	23 "	0,00 "	85 "	85 "	
	"	FeCy ₆ ³⁻	14 "	0,01 "	82 "	83 "	
	"	FeCy ₆ ³⁻	17 "	0,01 "	91 "	92 "	
Pt	Mittel	—	19 "	0,02 "	84 "	86 "	
	Na ⁺	PtCl ₆ ²⁻	32 "	0,00 "	20 "	27 "	
	K ⁺	PtCl ₆ ²⁻	1 "	0,05 "	35 "	38 "	
	Mittel	—	—	0,03 "	28 "	33 "	
	K ⁺	Cy ₆ ³⁻	20 "	—	—	465 ¹⁾	
	"	C ₂ O ₄ ²⁻	65 "	—	—	480 ¹⁾	
	"	Cl ⁻	65 "	—	—	290 ²⁾	

1) Nach 180 Minuten.

2) Keine richtige Maximalspannung. Vgl. p. 685.

Tabelle V.

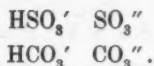
0,05 ionennormale Lösungen. Stromdichte bei T_a $\frac{M \cdot A}{\text{qcm}}$; bei Al $12 \frac{M \cdot A}{\text{qcm}}$.

Benutztes Ventilmetall	Kation	Anion	Grad a	Grad e	Maximalspannung	
					bei Knick 2	nach 30 Min.
T_a	Na^+	$FeCy_6NO''$	$150 \frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	asymptotisch	52 Volt	59,5 Volt
	K^+	FeC_3O_4'''	92 "	Null	58 "	67 "
	"	$FeCy_6'''$	120 "	"	58 "	56 "
	"	$FeCy_6'''$	130 "	"	54 "	66 "
Al	Na^+	$FeCy_6NO''$	30 "	"	55 "	80 "
	K^+	FeC_3O_4'''	104 "	"	65 "	66 "
	"	$FeCy_6'''$	88 "	"	54 "	64 "
	"	$FeCy_6'''$	40 "	"	55 "	57 "

Tabelle VI.

Kation	Anion	Grad a	Grad b	Grad e	Knick 1	Maximalspannung	
						bei Knick 2	nach 180 Min.
Na^+	HSO_4'	$54 \frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	$6,0 \frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	—	290 Volt	Krümmung	445 Volt
	SO_4''	15 "	4,7 "	—	229 "	"	445 "
Na^+	HCO_3'	52 "	7,8 "	—	210 "	"	468 "
	CO_3''	95 "	8,0 "	0,03	267 "	475 Volt	478 "

Untersucht wurden



Hier unterscheidet sich das einwertige Anion vom zweiwertigen durch ein Wasserstoffatom.

In der vorstehenden Tab. VI sind die Maximalspannungen bei gleicher *Elektronen*konzentration zusammengestellt. Nach dieser Tabelle scheint die *Elektronen*konzentration maßgebend zu sein, da die Maximalspannungen bei gleicher *Elektronen*konzentration aber verschiedener Ionenkonzentration (1 : 2) gleich oder fast gleich sind.

Wir kehren zu dem Einfluß der Metalle auf die spezifische Maximalspannung zurück. Zur systematischen Untersuchung dieses Einflusses ist es erforderlich, möglichst viele Metalle in das Anion zu überführen. Das geeignetste Mittel dazu ist die Herstellung komplexer Doppelcyanide. Sie sind zum größten Teile so komplex, daß sie in 0,05 n. Lösung noch nicht nennenswert in ihre Komponenten zerfallen sind.

Die folgende Tab. VII gibt Aufschluß über die Formierung und Maximalspannung sämtlicher benutzten, metallhaltigen Anionen. Im einzelnen ist folgendes zu ihr zu bemerken: Die Metalle sind nach dem natürlichen System der Elemente geordnet. Bei K'AgCy_3 scheint die Formierung im Dunkeln schneller vor sich zu gehen als im Tageslicht. Der Tantalstab überzieht sich im Dunkeln mit einer weißlichen Schicht, die sich im Lichte schwarz färbt. Die bei der Maximalspannung auftretenden Funken sind leuchtend smaragdgrün und erniedrigen die Spannung sehr stark. Die zwischen Knick 1 und Knick 2 auftretenden Funken sind gelblich weiß und bewirken nur geringe Schwankungen. Ähnlich verhält sich K'ZnCy_4 . Die Funken der Maximalspannung sind bei ihm rötlichviolett. Hier sind also die beiden Arten von Funkenentladungen, von denen, nach der auf p. 661 geäußerten Vermutung, die erste Knick 1, die zweite die Maximalspannung hervorruft, schon äußerlich sehr verschieden, und die zweite zeigt das dem Metall des Anions zukommende Spektrum, eine Erscheinung, die sich in zahlreichen anderen Fällen wiederfindet.

Tabelle VII.

Formierungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen bei 2 M.-A. qcm.

Kation	Anion	Metall	Grad a	Grad b	Grad c	Knick 1	Maximalspannung		Bemerkungen
							bei Knick 2	nach 180 Min.	
			Volt min	Volt min	Volt min	Volt	Volt	Volt	
Na	OH'	H	26	4,2	Kr.	182	—	448	Starke Schwankungen
K	CuCy ₂ '	Cu	65	38	"	212	—	355	"
"	AgCy ₂ '	Ag	81	20	"	193	—	422	"
"	AuCl ₄ '	Au	20	—	"	—	24	27	"
"	1/2 ZnCy ₂ "	Zn	48	15	"	270	425	425	"
"	1/3 CdCy ₂ "	Cd ?	65	38	"	220	478	478	Geringe
"	1/3 HgCy ₂ "	Hg	58	4	"	208	453	453	"
"	1/3 AlO ₃ '	Al	50	21	"	280	660	660	"
Na	1/3 SnO ₃ "	Sn	44	13	"	170	190	190	Nach 300 Min. ger. Schw.
K	1/3 H ₂ Sb ₂ O ₅ '	Sb	3	10	"	250	—	435	
"	1/3 BiJ ₅ '	Bi	40	—	"	—	—	450	
Na	1/3 MoO ₄ "	Mo	10	8	"	180	193	140	
"	1/3 WO ₄ "	W	22	10	"	188	457	457	
K	1/3 MnO ₄ '	Mn	10	10	"	—	363	363	
"	1/3 CoCy ₆ "	Fe	19	—	"	—	84	75	
"	1/3 NiO ₄ "	Co	20	4	"	199	243	243	Starke Schwankungen
Na	1/3 RhCl ₆ "	Ni	52	—	"	—	181	200	
"	1/3 PdCl ₆ "	Rh	26	—	"	—	23	27	
"	1/3 IrCl ₆ "	Pd	32	—	"	—	19,5	50	
"	1/3 PtCl ₆ "	Ir	26	—	"	—	32	37	
"	1/3 PtCy ₄ "	Pt	32	—	"	—	20	27	
K	1/3 PtCy ₄ "	Pt	1	—	"	—	35	38	

In Na_2SnO_3 gehen die Funken, nachdem sie einmal eingesetzt haben, lange von derselben Stelle aus, von der aus nicht die feinen Gasstrahlen der Fig. 3, sondern einzelne, dickere Gasblasen in regelmäßiger Folge in die Höhe steigen. Ähnliches beobachtet man bei Cr- und Fe-haltigen Anionen. Der Wert für K_2BiJ_6 ist unsicher, da er aus einer konzentrierten Lösung extrapoliert werden mußte. In 0,05 n. Lösung ist das Salz in die Komponenten zerfallen. Bei den Platinmetallen waren die Funken wegen der sehr niedrigen Maximalspannung nicht direkt sichtbar, verrieten sich jedoch durch die Zuckungen des Spannungsmessers. Im allgemeinen ist die Helligkeit der Funken durchaus nicht der Spannung proportional. So zeigen sich in konzentrierter NaOH -Lösung bei der Maximalspannung von 34 Volt helle Funken, während in 0,05 n. NaOH -Lösung die Funken bei 200 Volt kaum zu sehen sind (sie beginnen bei 182 Volt).

Besonders bei den niedrigen Maximalspannungen wirkt bei Wiederholung der Versuche die Konstanz der Maximalspannung überraschend. Man beobachtet zunächst einen ganz ruhigen Anstieg der Spannung proportional der Einschaltungsdauer. Plötzlich setzen ohne irgendwelche vorherige Anzeichen Funken ein und mit dem Spannungsanstieg ist es vorbei. Man gewinnt den Eindruck, daß diese Funken eine der Erscheinung fremde Störung bilden, die ebensogut bei der halben, wie bei der doppelten Spannung eintreten könnte. Wiederholt man aber die Versuche, so stellt sich heraus, daß die Funken bis auf wenige Volt genau stets bei derselben Spannung auftreten. Bei den hohen Maximalspannungen, bei denen das Steigen der Spannung allmählich aufhört, wobei die Funken langsam stärker werden, hat man beim Eintreten der Maximalspannung viel eher den Eindruck einer in der Natur des Vorganges begründeten Erscheinung, von der man Konstanz erwarten darf.

Die Tab. VII zeigt, daß die spezifische Maximalspannung bezogen auf 0,05 n. Lösungen von 27 Volt bei Pt bis auf 660 Volt bei Al ansteigt. Werden die Metalle nach steigender Maximalspannung geordnet, wobei für die Platinmetalle die chlorhaltigen Anionen zugrunde gelegt wurden, so ergeben sich die folgenden zwei Reihen, je nachdem die Maximalspannung bei Knick 2 oder nach 180 Min. gewählt wird.

Reihe 1.		Reihe 2.		
Maximalspannung bei Knick 2.		Maximalspannung nach 180 Min.		
		Metall	Knick 1	180 Min.
Pd	19,5 Volt	Pt		
Pt	20 "	Rh	}	27 Volt
Rh	23 "	Au		
Au	24 "	Ir	—	37 "
Ir	32 "	Pd	—	50 "
Mn	46 "	Mn	—	75 "
Fe	84 "	Fe	—	86 "
Cr	133 "	Cr*	—	140 "
Ni	181 "	Sn	170 Volt	190 "
Sn	190 "	Ni	—	200 "
Co	243 "	Co	199 "	243 "
Cu	(355) "	Cu	212 "	355 "
W	363 "	W	188 "	363 "
Ag	422 "	Ag	193 "	422 "
Zn	425 "	Zn	270 "	425 "
Sb	(435) "	Sb	—	435 "
H	448 "	H	182 "	448 "
Bi	(450) "	Bi	—	450 " ?
Hg	453 "	Hg	208 "	453 "
Cd	478 "	Cd	220 "	478 "
Al	660 "	Al	280 "	660 "

Die Reihenfolge der Metalle ist bis auf die ersten Glieder in den beiden Reihen identisch.

Insofern als die Elemente vom geringsten elektrochemischen Lösungsdruck wie die Platinmetalle und Gold, am einen, die vom größten wie Zn, Cd, Al am anderen Ende stehen, bietet die Reihe eine gewisse Analogie zur elektrochemischen Spannungsreihe. Andererseits finden sich jedoch starke Abweichungen. Fe, Mn, Cr stehen viel zu weit unten, Hg und besonders Ag viel zu weit oben.

Für diese Erscheinungen kommen folgende Ursachen in Betracht:

1. Die Reihe hat einen provisorischen Charakter, da die Stellung der meisten Metalle nur auf der Maximalspannung eines einzigen Anions beruht.
2. Die Stellung der Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe ist vielleicht nur eine Ursache der Höhe der

Tabelle VIII.
Formierungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen bei 2 M.-A./qcm.

Kation	Anion	Maß- gebendes Atom	Grad a	Grad b	Grad c	Knick 1	Maximalspannung	
							Knick 2	180 Min.
Na ⁺	OH ⁻	H	Volt min 26	Volt min 5,6	Volt min 0	182 Volt	— Volt	446 Volt
Na ⁺	HCOO ⁻	}	84 "	4,5 "	0,07 "	232 "	483 "	488 "
"	CH ₃ COO ⁻		60 "	5,3 "	0 "	238 "	485 "	485 "
"	C ₂ H ₅ COO ⁻		60 "	3,8 "	0 "	245 "	495 "	485 "
"	C ₃ H ₇ COO ⁻		70 "	4,0 "	0,03 "	246 "	505 "	508 "
"	C ₄ H ₉ COO ⁻		90 "	5,0 "	0,08 "	247 "	510 "	520 "
		Mittel	73 "	4,5 "	0,04 "	241 "	496 "	499 "
Na ⁺	C ₆ H ₁₃ COO ⁻	}	130 "	12,0 "	0,05 "	252 "	554 "	560 "
"	C ₆ H ₅ CHCHCOO ⁻		94 "	13,0 "	0 "	220 "	545 "	545 "
K ⁺ Na ⁺	¹ / ₂ Weinsäure ^{'''}		20 "	3,0 "	0 "	243 "	472 "	472 "
Na ⁺	¹ / ₂ Zitronensäure ^{'''}		30 "	2,8 "	0,06 "	240 "	473 "	478 "
K ⁺	¹ / ₂ CO ₃ ^{''}		80 "	3,5 "	0,02 "	267 "	475 "	480 "
"	¹ / ₂ C ₂ O ₄ ^{''}		62 "	10,0 "	0 "	285 "	—	480 "
		Mittel	50 "	5 "	—	246 "	473 "	478 "

Mittel	50 "	5 "	—	246 "	473 "	478 "
K ⁺	57 "	2,6 "	0,15 "	221 "	449 "	468 "
Na ⁺	15 "	4,7 "	—	228 "	—	445 "
"	54 "	8,0 "	—	215 "	—	448 "
"	58 "	7,7 "	—	221 "	442 "	449 "
S						
SH ⁺	45 "	5,8 "	—	220 "	—	451 "
$\frac{1}{2}$ SO ₂ "						
$\frac{1}{2}$ S ₂ O ₃ "						
$\frac{1}{2}$ SO ₄ "						
Mittel						
K ⁺	70 "	15 "	—	165 "	480 "	480 "
"	20 "	2,8 "	—	238 "	—	465 "
Na ⁺	40 "	7,0 "	—	165 "	470 "	475 "
"	30 "	2,2 "	—	175 "	—	470 "
"	47 "	7,0 "	—	194 "	470 "	470 "
N						
ONS ⁺	39 "	5,4 "	—	178 "	470 "	472 "
CN ⁺						
NO ₂ ⁺						
NO ₃ ⁺						
N ₂ ⁺						
Mittel						
Na ⁺	5 "	10 "	—	170 "	—	455 "
K ⁺	5 "	1,8 "	—	160 "	—	462 "
"	43 "	12 "	—	170 "	—	555 "
H ⁺	38 "	—	—	170 "	—	485 "
Na ⁺	42 "	8,7 "	0,1 "	250 "	488 "	495 "
K ⁺	38 "	9,0 "	—	216 "	447 "	447 "
As						
AsO ₃ ⁺						
$\frac{1}{2}$ AsO ₄ "						
BO ₂ ⁺ ($\frac{1}{2}$ B ₂ O ₃ "')	122 "	6,8 "	0,08 "	270 "	474 "	487 "
Mg ⁺⁺	80 "	10 "	0,1 "	174 "	490 "	495 "
K ⁺	45 "	10 "	—	167 "	442 "	442 "
"	50 "	15 "	—	179 "	505 "	531 "
F						
F ⁺						

Maximalspannung. Eine zweite wäre in dem verschiedenen Verhalten der Funken bei den verschiedenen Metallen zu suchen, dergestalt, daß Funken mit verschiedener Löschgeschwindigkeit und verschiedenem Widerstande auch verschieden früh die Maximalspannung herbeiführen.

Eine Schwierigkeit besteht noch bezüglich der Metalle Cd und Al. Die spezifische Maximalspannung von Cy' ist 465 Volt, die von CdCy₄ 478 Volt. Hier kann also von einer Erniedrigung der Maximalspannung durch Einführung des Cd in das Anion nicht mehr die Rede sein und es ist fraglich, ob 478 Volt als die für Cd charakteristische Maximalspannung angesehen werden darf. Ähnlich läßt sich bei AlO₃' dem Anion, das die höchste Maximalspannung besitzt, nicht entscheiden, ob diese Maximalspannung von 660 Volt die des Aluminiums oder des Sauerstoffs ist, da Sauerstoff als einzelnes und einziges Anion nicht vorkommt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Nichtmetalle auf die Maximalspannung habe ich mich in der Hauptsache auf anorganische Anionen beschränkt.

Die vorstehende Tab. VIII gibt zunächst eine Übersicht über das Verhalten einander ähnlicher Anionen. Sie zeigt: in der Ameisensäurereihe steigt sowohl Knick 1, als auch die Maximalspannung mit der Größe des Anions. Auch das ziemlich große Anion der Zimtsäure hat eine hohe Maximalspannung. Weiter haben die aus gleichen Atomen bestehenden Anionen nahezu gleiche Maximalspannung und auch typisch gleichen Verlauf der Formierung. So die Anionen der vier zusammengestellten organischen Säuren, die S-haltigen und N-haltigen Anionen unter sich. Die Gradienten α liegen ziemlich durcheinander, nur in der Ameisensäurereihe sind sie durchweg hoch. P neigt zu sehr langsamer Formierung. Ferner treten bei ihm und As Unregelmäßigkeiten auf, deren Ursache noch nicht klargestellt werden konnte. In K·H₂PO₄' werden die Funken bei 450 Volt laut, als ob die Maximalspannung erreicht wäre. Es entsteht auch ein Knick in der Formierungskurve, aber die Spannung steigt noch beträchtlich weiter und wird erst bei 550 Volt konstant. Es ist, als ob die bei 450 Volt eintretende neue Funkenart hier nicht wie sonst immer imstande wäre, das weitere Wachsen der Spannung zu unterdrücken.

Fig. 7 zeigt die vollständige Formierungskurve für $\text{K}'\text{H}_2\text{PO}_4'$. Sie weist im ganzen vier Knicke auf, deren Bedeutung ich

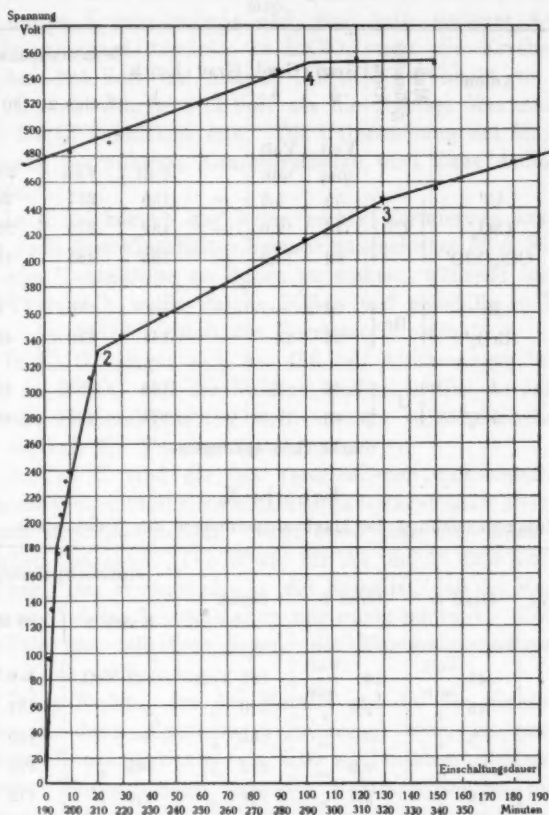


Fig. 7. Formierung von Tantal in 0,05 elektronennormaler Lösung von $\text{K}'\text{H}_2\text{PO}_4'$ bei 2 M.-A./qcm.

dahingestellt lasse. Eigentümlich ist, daß weder $\text{H}'\text{H}_2\text{PO}_4'$ noch $\text{K}_2'\text{HPO}_4''$ ein ähnliches Verhalten zeigen.

Die Halogene Cl, Br, J sind in eine besondere Tab. IX gebracht, weil bei ihnen Störungen auftreten. In $\text{K}'\text{Cl}'$ ver-

Tabelle IX.

Formierungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen

bei 2 $\frac{\text{M.-A.}}{\text{qcm}}$.

Kation	Anion	Maß- gebendes Atom	Grad <i>a</i>	Grad <i>b</i>	Grad <i>c</i>	Knick 1	Maximalspannung	
							Knick 2	180 Min.
			Volt min	Volt min		Volt	Volt	Volt
K'	Cl'	Cl	55	8,6	—	165	287	287
K'	ClO ₃ '		44	12,0	—	169	325	325
Na'	CCl ₃ COO'		62	11,0	—	166	485	485
K'	Br'	Br	6	—	—	—	60	60*
Na'	BrO ₃ '		56	16	—	181	480	480
K'	J'	J	43	5,7	—	164	485	488
K'	JO ₃ '		40	11,0	—	175	428	480

* Starke Schwankungen.

Tabelle X.

Zusammenstellung der Maximalspannungen der Nichtmetalle.

Element	Grad <i>a</i>	Grad <i>b</i>	Knick 1	Maximalspannung	
				Knick 2	180 Min.
Ti	45 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	10 $\frac{\text{Volt}}{\text{min}}$	167 Volt	442 Volt	442 Volt
S	45 "	5,8 "	220 "	—	451 "
P	5 "	— "	160 "	—	460 " ?
As	38 "	6,8 "	233 "	465 "	471 " ?
N	39 "	5,4 "	178 "	470 "	472 "
C	50 "	5 "	246 "	473 "	478 "
Cl	— "	— "	165 "	—	485 "
Br	56 "	16 "	181 "	480 "	480 "
J	43 "	5,7 "	164 "	488 "	488 "
B	122 "	6,8 "	270 "	474 "	487 "
Si	45 "	10 "	174 "	490 "	495 "
F	50 "	15 "	179 "	505 "	581 "

läuft die Formierung ganz normal, bis bei 287 Volt der Tantalstab durch die Funken angefressen wird, so daß nach einiger Zeit tiefe Löcher entstehen, die von einer weißen, aufliegenden sehr harten Kruste bedeckt sind, und kein weiterer Anstieg der Spannung stattfindet. In $\text{K}'\text{ClO}_3'$ tritt die Erscheinung erst bei 325 Volt ein und in $\text{CCl}_3\text{COO}'\text{Na}'$ bleibt sie ganz aus. Deshalb dürfte 485 Volt als die richtige Maximalspannung des Cl anzusehen sein. Die Untersuchung der Maximalspannung bei höheren Konzentrationen wird diese Auffassung stützen.

In $\text{K}'\text{Br}'$ kommt gar keine rechte Formierung zustande. Kurz nach dem Einschalten beginnt eine schwere ölige Flüssigkeit vom Tantalstabe zu Boden zu sinken, während sich auf dem Tantalstab weiße Fetzen bilden und ebenfalls zu Boden fallen. In BrO_3' verläuft die Formierung normal.

In $\text{K}'\text{JO}_3'$ zeigen sich bei 430 Volt Anfressungen, ähnlich denen in $\text{H}'\text{NO}_3'$ und die Funken bleiben lautlos, so daß hier die volle Maximalspannung nicht erreicht zu sein scheint. In $\text{K}'\text{J}'$ verläuft die Formierung normal.

In Tab. X sind die den verschiedenen nichtmetallischen Elementen eigentümlichen Maximalspannungen nach steigenden Werten zusammengestellt. Auch diese Reihe hat einen provisorischen Charakter. Die Werte für As und P sind besonders unsicher. Das Wesentliche an der Reihe ist, daß die Maximalspannung bei den Nichtmetallen nur wenig schwankt. Zwischen 442 Volt und 505 Volt liegen alle Maximalspannungen bei Knick 2 eingeschlossen.

Beide Reihen, die der Metalle und die der Nichtmetalle haben nur dann allgemeineres Interesse, wenn sie auch bei anderen Konzentrationen als 0,05 n. bestehen bleiben, mit anderen Worten, wenn sich die Maximalspannung mit der Konzentration in allen Elektrolyten in ungefähr gleichem Verhältnisse ändert. Um dieses festzustellen, wurden zunächst eine Anzahl Versuche in Lösungen angestellt, die nach Leitfähigkeitsmessungen die zehnfache Elektronenkonzentration (0,5 n.) hatten, wobei jedoch nicht zu vergessen ist, daß die Ermittlung einer solchen Konzentration durch Leitfähigkeitsmessungen schon nicht mehr einwandfrei ist. Die gewonnenen Werte sind in der folgenden Tab. XI zusammengestellt und

Tabelle XI.

Formierungen von Tantal in 0,5 elektronennormalen Lösungen der nachstehenden Elektrolyte bei 2 M.-A./qcm.

Kation	Anion	Grad α	Grad b	Knick 1	Verhältnis 0,5 n./0,05 n. für Knick 1	Maximalspannung bei Knick 2	Maximalspannung nach 60 Min.	Verhältnis 0,5 n./0,05 n. für Maximal- spannung nach 60 Min.
K ⁺	$\frac{1}{2}$ FeCy ₃ '''	18	Volt min	—	—	35 Volt	38 Volt	0,458
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ SnO ₂ ''	83	—	—	—	94 "	94 "	0,495
K ⁺	$\frac{1}{2}$ NiCy ₄ '''	87	—	—	—	89 "	97 "	0,485
"	$\frac{1}{2}$ CoCy ₆ '''	80	—	—	—	95 "	102 "	0,420
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ WO ₃ '	17	—	100 "	0,532	184 "	186 "	0,513
"	$\frac{1}{2}$ OH'	85	13	120 "	0,659	195 "	195 "	0,436
"	$\frac{1}{2}$ SO ₃ ''	24	—	142 "	0,642	203 "	205 "	0,458
K ⁺	$\frac{1}{2}$ HAsO ₄ ''	10	12	116 "	0,537	—	210 "	0,470
"	$\frac{1}{2}$ CNS'	53	8	107 "	0,648	221 "	222 "	0,463
"	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ''	24	6	120 "	0,448	225 "	225 "	0,469
"	$\frac{1}{2}$ NO ₃	25	8	135 "	0,818	220 "	228 "	0,480
"	$\frac{1}{2}$ HgCy ₄ ''	20	9	120 "	0,577	238 "	238 "	0,526
"	$\frac{1}{2}$ F'	52	7	125 "	0,698	—	250 "	0,472
"	CH ₃ COO'	12	5	125 "	0,537	—	265 "	0,547
"	HCOO'	42	6	125 "	0,588	250 "	267 "	0,547
"	C ₄ H ₉ COO'	40	7	125 "	0,507	268 "	305 "	0,587
"	AlO ₂ '	11	15	130 "	0,463	—	328 "	0,497
"	Mittel	28	8,7	122 "	0,555	—	—	0,490
K ⁺	$\frac{1}{2}$ PtCl ₄ '''	20	—	—	—	16 "	18 "	0,670
"	$\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₇ '''	28	—	—	—	80 "	87 "	0,600
"	$\frac{1}{2}$ ClV' H ₂ PO ₄ ''	32	7 9,4	130 "	—	198 "	218 "	0,442 0,528

auf die in 0,05 elektronennormalen Lösungen erhaltenen Werte bezogen.

Die Tabelle zeigt, daß das Verhältnis der Maximalspannung in 0,5 n. Lösungen zu der in 0,05 n. Lösungen, wenn man die an das Ende der Tabelle gestellten Werte beiseite läßt, im Mittel etwa 0,49 beträgt. Die Schwankungen um dieses Mittel betragen im Mittel 6,6 Proz. Ein Gang in diesen Abweichungen, der etwa mit dem absoluten Betrage der spezifischen Maximalspannung zusammenhinge, ist nicht zu erkennen. Daß Schwankungen vorliegen, erscheint durchaus erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Leitfähigkeitsmessung nicht mehr ganz zulässig ist und daß die Verschiedenheit der Funken in den verschiedenen Elektrolyten verschieden früh das Wachsen der Spannung unterdrückt, ein Einfluß, der schon bei der Metallreihe erwähnt wurde. Ferner sinkt die Maximalspannung in den Lösungen, in denen sie sehr gering ist wie bei PtCy_4 , nicht so weit wie sie sollte, vermutlich weil eine untere Grenze für den Funkenübergang besteht. Endlich ist die starke Abweichung bei Cl' ein Beweis dafür, daß in 0,05 n. Lösung die Maximalspannung höher liegen muß als 287 Volt. Setzt man sie zu dem in $\text{CCl}_3\text{COO}'$ gefundenen Werte von 485 Volt an, so ergibt sich das Verhältnis 0,5 n./0,05 n. zu 0,44, ein Wert, der zu den anderen Werten der Tab. XI gut paßt.

Für drei der untersuchten Elektrolyte, nämlich NaOH' , NaNO_3' , $\text{CH}_3\text{COO}'\text{K}$ wurden die Formierungskurven bei einer ganzen Reihe verschiedener Konzentrationen aufgenommen. Von diesen Elektrolyten hat NaOH ein sehr niedriges Verhältnis (0,436), NaNO_3 ein mittleres (0,480) und $\text{CH}_3\text{COO}'\text{K}$ ein sehr hohes (0,547), so daß sie die wichtigsten Fälle repräsentieren. Die Formierungskurven finden sich in den Figg. 8—10.

NaOH' zeigt die Eigentümlichkeit, daß die Maximalspannung bis zu abnorm niedrigen Werten sinkt, wobei stets helles Funkenspiel zu beobachten ist, und daß bei mittleren Konzentrationen die Formierung nur sehr zögernd einsetzt und dann stark beschleunigt zunimmt.

$\text{CH}_3\text{COO}'\text{K}$ ist ein gutes Beispiel für Störungen durch verschiedenartige Funken. In den ganz konzentrierten Lösungen sind nur dicke, fast geräuschlose Funken vorhanden. In

0,993 n. Lösungen treten daneben, besonders bei etwas ver-
ringelter Stromdichte, sehr helle, kleinere, laut knirschende

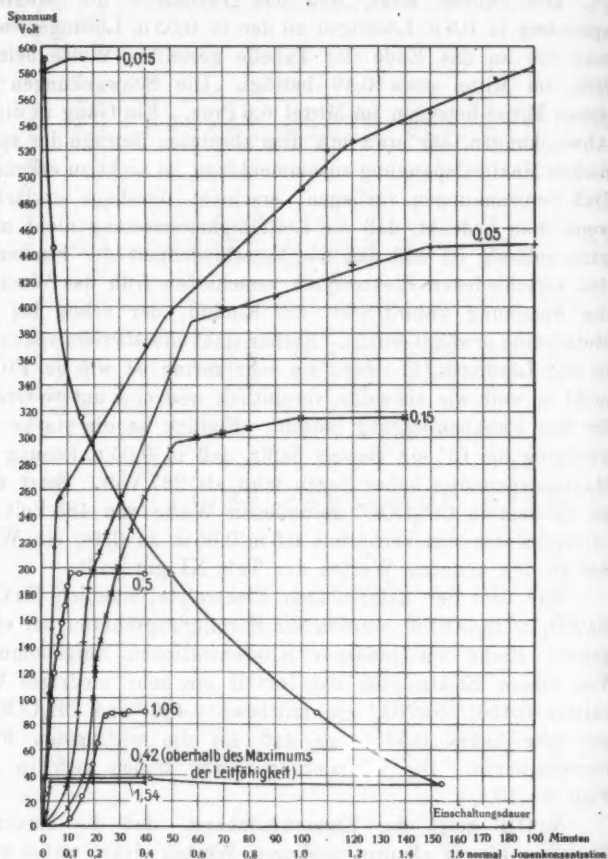


Fig. 8. Formierungskurven des Tantals in Lösungen von NaOH' der angegebenen Elektronenkonzentration bei 2 M.-A./qcm.

Funken auf, wobei die Maximalspannung um 30 Volt in die Höhe schnellte, so daß sich hier geradezu zwei Maximalspannungen beobachten lassen. In 0,728 n. Lösungen über-

wiegen die lauten Funken, in höheren Verdünnungen verschwinden sie wieder.

Für NaOH und NaNO_3 sind die Kurven, welche die Beziehung zwischen Maximalspannung und Elektronenkonzentration

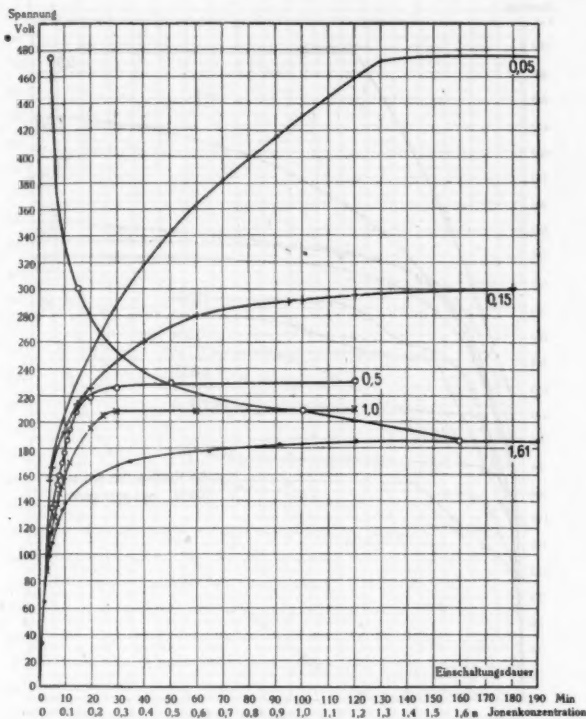


Fig. 9. Formierungskurven des Tantals in Lösungen von NaNO_3 der angegebenen Elektronenkonzentration bei 2 M.-A./qcm.

tration (*Leitfähigkeitsmessung!*) darstellen, in die Figg. 8 und 9 eingetragen. Daß die Kurven unten zurücklaufen, liegt daran, daß bei hoher Konzentration die Leitfähigkeit und damit die darauf bezogene Elektronenkonzentration wieder abnimmt. Ob die wahre Elektronenkonzentration auch abnimmt, ist eine

andere, noch nicht gelöste Frage. Macht man die Voraussetzung, daß die Höhe der Maximalspannung unter allen Umständen durch die Elektronenkonzentration bedingt ist, so muß man aus den Kurven schließen, daß die Elektronen-

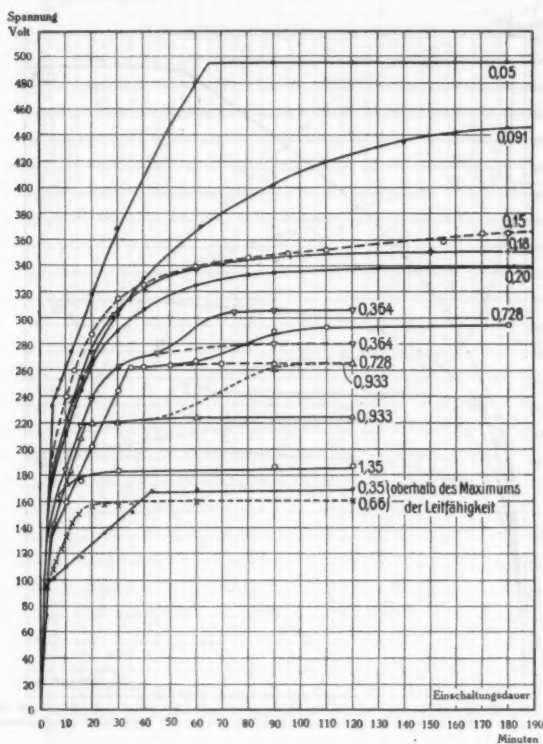


Fig. 10. Formierungskurven des Tantals in Lösungen von CH_3COOK der angegebenen Elektronenkonzentration bei 2 M.-A./qcm.

konzentration von einer bestimmten Konzentration an bis zu sehr hohen Gesamtkonzentrationen nahezu konstant bleibt, und daß die Abnahme der Leitfähigkeit auf Abnahme der Beweglichkeit der Ionen zu schieben ist.

In Fig. 11 sind die Kurven zum besseren Vergleich noch einmal zusammengestellt. Bis zur Konzentration 0,3 verlaufen sie ziemlich ähnlich.

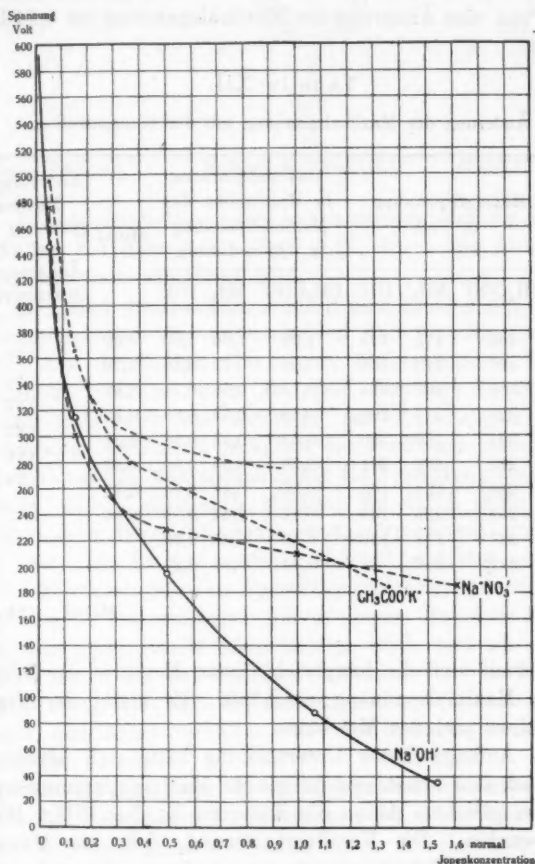


Fig. 11. Maximalspannung des Tantal in dem angegebenen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration aus Leitfähigkeitsmessungen.

In der folgenden Tab. XII ist noch für jede der drei Elektrolyte das Verhältnis der verschiedenen Maximalspan-

nungen zu der in 0,05 n. Lösung ausgerechnet. Es ergibt sich, daß im Mittel in dem ganzen Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,5 n. eine Änderung der Elektronenkonzentration um 1 Proz. eine Änderung der Maximalspannung um 0,24 Proz. bewirkt.

Tabelle XII.

Änderung der Maximalspannung mit der Konzentration.

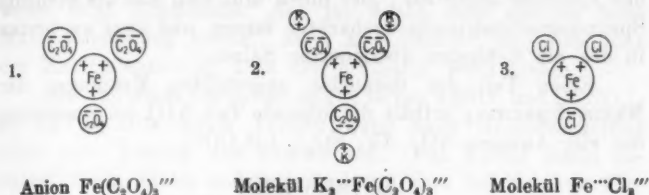
Elektronen- konzentration	Maximalspannung in Volt			Maximalspannung in Bruchteilen der Maximalspannung in 0,05 n. Lösung			Mittel	Änderung der Maximal- spannung in % auf 1 % Änderung der Konzentration
	CH ₃ COO'	NO ₃ '	OH'	CH ₃ COO'	NO ₃ '	OH'		
0,05	495	475	445	1,00	1,00	1,00	1,00	
0,10	428	340	345	0,86	0,72	0,78	0,79	0,22
0,15	365	300	315	0,74	0,63	0,71	0,69	0,24
0,20	338	277	287	0,68	0,58	0,65	0,63	0,27
0,30	294	250	250	0,59	0,53	0,56	0,56	0,22
0,40	275	236	221	0,56	0,50	0,50	0,52	0,24
0,50	266	228	195	0,55	0,48	0,44	0,49	0,25
0,60	255	225	169	0,52	0,47	0,38	0,46	
0,80	237	218	129	0,49	0,46	0,29	—	
1,00	217	210	98	0,44	0,44	0,23	—	

Mittel 0,24

Hiermit sind die hauptsächlichsten Einflüsse der Anionen auf die Maximalspannung erschöpft. Es bleibt der Einfluß des Kations und des Moleküles.

Im Anfange dieser Untersuchung hatte sich bereits gezeigt, daß sich annähernd die gleiche Maximalspannung ergibt, wenn bei gleichem Anion die Kationen K', Na', NH₄', H' benutzt werden. Die Verallgemeinerung, daß die Maximalspannung vom Kation unabhängig sei, liegt nahe und erweist sich auch als richtig, wenn auch die folgenden Versuche bei ungenügender Analyse den Anschein erwecken, als ob eine starke Abhängigkeit vom Kation vorhanden wäre. Tatsächlich wird die Maximalspannung jedoch durch die Beschaffenheit des nicht dissoziierten Salzmoleküles unter Umständen stark

beeinflußt. Diese Beeinflussung läßt sich erwarten, wenn man die drei folgenden Atomkomplexe ins Auge faßt.



Die bisherigen Messungen haben ergeben, daß die Maximalspannung bei dem Anion $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$ durch die Anwesenheit des Eisens sehr erniedrigt wird.

Nun sind die Moleküle 2 und 3 dem Anion 1 ganz ähnlich zusammengesetzt. Sie unterscheiden sich von ihm im wesentlichen nur durch den Mangel an überschüssigen Ladungselektronen. Nimmt man an, daß derartige überschüssige Ladungselektronen das Eintreten der Maximalspannung erleichtern, so wird man bezüglich des Einflusses metallhaltiger Moleküle auf die Maximalspannung die Vermutung aussprechen können, daß 1. diejenigen Metalle, die durch ihren Eintritt in das Anion dessen Maximalspannung erniedrigen, dieses auch tun, wenn sie in das neutrale Molekül eintreten, daß aber 2. die hierdurch bewirkte Spannungserniedrigung nicht so weit geht wie die ersterwähnte. Da in diesem Falle die Maximalspannung durch das Molekül bedingt wird, muß sie auch von der Konzentration der Moleküle und nicht der der Ionen abhängig sein, sich also bei Änderung des Dissoziationsgrades gerade umgekehrt verhalten, wie die Spannungserniedrigung durch das Anion.

Nun ist das unter 2. wiedergegebene Molekül stets zugleich mit dem Anion 1 vorhanden. Da nach Voraussetzung das Anion bei gleicher Konzentration die Maximalspannung wesentlich stärker erniedrigt als das Molekül, so kann das letztere seinen Einfluß erst geltend machen, wenn der Dissoziationsgrad wesentlich geringer ist als 50 Proz., d. h. in sehr konzentrierten Lösungen. Da in diesen aber zu vieles unbekannt ist, soll diese Seite des Problems hier nicht untersucht werden. Bei dem Molekül $\text{Fe}''' \text{Cl}_3'''$ und allen anderen

Molekülen, in denen das spannungserniedrigende Metall nur als kationischer Bestandteil vorhanden ist, liegen solche störenden Einflüsse nicht vor. Bei ihnen muß sich also die gesuchte Spannungserniedrigung beobachten lassen, und zwar am besten in den am wenigsten dissoziierten Salzen.

Einen Teil der daraufhin angestellten Messungen der Maximalspannung enthält die folgende Tab. XIII bei Benutzung der vier Anionen NO_3' , Cl' , SO_4'' , $\text{CH}_3\text{COO}'$.

Tabelle XIII.

Maximalspannungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen bei 2 M.-A./qcm.

Kation	Anion			
	$\text{CH}_3\text{COO}'$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	Cl'	NO_3'
Rh	—	—	29 Volt	—
Ir	—	—	33 „	—
Pd	—	—	49 „	71 Volt
Mn	220 Volt	167 Volt	116 „	135 „
Fe	—	223 „	175 „	280 „
Cr	274 „	385 „	—	475 „
Ni	358 „	315 „	—	340 „
Co	485 „	400 „	—	308 „
Cu	500 „	—	—	480 „
Ag	—	—	—	470 „
Al	—	—	—	530 „*
Hg	—	—	—	470 „
Sr	—	—	—	475 „
Ca	500 „	—	—	470 „
Na	485 „	449 „	287 „	470 „
K	485 „	—	287 „	480 „
H	—	—	—	440 „
NH_4	—	—	—	470 „

* Nach 300 Minuten.

Diese Tabelle bestätigt die erste Vermutung. Alle Metalle, die im Anion die Maximalspannung stark erniedrigen, bewirken auch eine Erniedrigung, wenn sie als kationischer Bestandteil anwesend sind. Nach der Maximalspannung geordnet ergeben sie annähernd dieselbe Reihe wie im Anion. Alle Metalle, die die Maximalspannung im Anion nur wenig er-

niedrigen, ergeben als kationische Bestandteile die gleiche durch das Anion bedingte Maximalspannung. Eigentümlicherweise zeigt Aluminium, das im Anion eine abnorm hohe Maximalspannung besitzt, auch als „Kation“ eine Erhöhung der Maximalspannung über den normalen Wert hinaus.

Ein abnormes Verhalten zeigen ferner AgNO_3 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. In AgNO_3 tritt weder Ventilwirkung noch Gasentwicklung noch etwa Lösung des Tantals ein. Das Tantal bleibt zunächst völlig blank und unverändert. Erst bei längerer Einschaltung tritt die Ursache zutage. Auf dem Tantal bilden sich dunkle glänzende Kristalle eines niederen Silberoxydes, die als Anode wirken und, da sie gut leiten, keinen Spannungsanstieg zulassen. Nach dem Ausschalten des Stromes lösen sie sich im Elektrolyten unter Gasentwicklung langsam auf. Formiert man jedoch das Tantal zunächst in einem anderen Elektrolyten bis etwa 300 Volt und taucht es darauf in AgNO_3 , so entstehen die Kristalle nicht und die Formierung geht normal weiter bis zu 470 Volt.

In $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tritt aus denselben Gründen auch keine Ventilwirkung ein und hier ist es auch bei Vorformierung in anderen Elektrolyten nicht möglich, eine Weiterformierung zu erreichen.

Die zweite Vermutung, daß die Spannungserniedrigung durch die Metalle als kationische Bestandteile von der Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle abhängig sei, wird in der Hauptsache durch die folgende Tab. XIV bestätigt. Alle in dieser Tabelle aufgeführten Salze waren auf gleiche Elektronenkonzentration eingestellt. Die Tabelle zeigt, daß mit wenigen Ausnahmen die Maximalspannung bei Fe, Mn, Cr, Ni der Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle umgekehrt proportional verläuft. Die Ausnahmen sind am Fuße der Tabelle zusammengestellt.

Bei $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ und MnCl_2 dürften sie dadurch verursacht sein, daß in ihnen bei der Formierung statt der sonst stets vorhandenen sichtbaren Gasentwicklung auf dem Tantal eine blanke, feste, tiefschwarze Schicht eines Manganoxyds entsteht. Dadurch wird die Mangankonzentration auf dem Tantal so groß, daß die Maximalspannung sehr früh eintritt. In den anderen manganhaltigen Elektrolyten findet keine derartige Schichtbildung statt.

Tabelle XIV.

Maximalspannungen des Tantals in 0,05 elektronennormalen Lösungen.

Kation	Anion	Dissoziationsgrad	Konzentration der nicht dissoz. Moleküle	Maximalspannung	
				Knick 2	180 Min.
Fe ⁺⁺⁺	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	18 ‰	0,23 norm.	140 Volt	170 Volt
Fe ⁺⁺	HCOO'	23 "	0,17 "	132 "	155 "
Fe ⁺⁺	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	34 "	0,10 "	215 "	223 "
Fe ⁺⁺⁺	CNS'	50 "	0,050 "	191 "	200 "
Fe ⁺⁺⁺	NO ₃ '	71 "	0,020 "	280 "	280 "
Mn ⁺⁺	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	38 "	0,082 "	167 "	167 "
	CH ₃ COO'	57 "	0,037 "	221 "	221 "
	CNS'	60 "	0,033 "	480 "	480 "
Cr ⁺⁺⁺	CH ₃ COO'	18 "	0,23 "	272 "	272 "
	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	54 "	0,043 "	385 "	400 "
	NO ₃ '	70 "	0,021 "	495 "	495 "
Ni ⁺⁺⁺	$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	35 "	0,078 "	310 "	315 "
	CH ₃ COO'	58 "	0,044 "	358 "	358 "
	NO ₃ '	70 "	0,021 "	340 "	340 "
Mn ⁺⁺	NO ₃ '	74 "	0,018 "	135 "	135 "
Mn ⁺⁺	Cl'	74 "	0,018 "	111 "	116 "
Fe ⁺⁺⁺	Cl'	72 "	0,020 "	160 "	175 "

Weshalb die Maximalspannung in Fe⁺⁺⁺Cl₃^{'''} so niedrig liegt, konnte nicht festgestellt werden.

Interpoliert man, so gut es geht, auf die Konzentration 0,05 und vergleicht die erhaltenen Werte mit den entsprechenden für das Anion erhaltenen Werten, so ergibt sich:

Tabelle XV.

Metall	Maximalspannung bei Gegenwart des Metalles in der Konzentration 0,05 als		
	kationischer Bestandteil des Moleküls	Bestandteil des Anions	Quotient
Mn	190 Volt	75 Volt	0,38
Fe	230 "	86 "	0,37
Cr	390 "	140 "	0,36
Ni	340 "	200 "	0,59

Bis auf den des Nickels liegen die Quotienten der Maximalspannungen recht nahe beieinander. Ferner zeigt sich, daß die Metalle bei gleicher Konzentration als kationische Bestandteile die Maximalspannung sehr viel weniger erniedrigen wie im Anion. Dieses kann außer der oben angegebenen Ursache noch andere haben, z. B. die, daß die als gleich zugrunde gelegten Konzentrationen zwar im Innern des Elektrolyten gleich waren, nicht aber an der Stelle, auf die es gerade ankommt, nämlich an der Grenze des Elektrolyten gegen die wirksame Schicht der Anode.

Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß den aus Tab. XIV gezogenen Schlüssen doch eine gewisse Unsicherheit anhaftet, teils weil Ausnahmen vorliegen, teils weil die Änderung der Maximalspannung innerhalb eines Metalles mit der Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle nicht sehr regelmäßig ist, vielmehr die Werte einigermaßen durcheinander liegen. Deshalb dürften auch hier eingehendere Versuche nötig sein, ehe weitere Erörterungen möglich sind.

Die Unsicherheit, die dadurch entsteht, daß die verschiedenen Dissoziationsgrade und Molekülkonzentrationen bei demselben Metalle verschiedenen Salzen zugehören, läßt sich vermeiden, wenn man Salzmischungen anwendet. Setzt man z. B. zu $K \cdot MnO_4'$ oder zu $Mn^{+}(NO_3)_2''$ in 0,05 elektronennormalen Lösungen so lange $K \cdot NO_3'$, bis die Lösungen 0,5 elektronennormal geworden sind, so geht in $K \cdot MnO_4'$ die Konzentration des Anions MnO_4' stark zurück und in $Mn^{+}(NO_3)_2''$ nimmt die Konzentration des nicht dissoziierten Moleküls $Mn^{+}(NO_3)_2''$ stark zu. Infolgedessen muß die Maximalspannung im ersten Falle (MnO_4') steigen und im zweiten Falle ($Mn^{+}(NO_3)_2''$) sinken. Bei Mn scheint dieses Verfahren einwandfrei zu sein. Bei Fe und Cr tritt dagegen ein Umstand ein, der völlig andere Maximalspannungen bedingt: Das zugefügte Salz bildet mit dem Fe- oder Cr-Salz ein Komplexsalz. Das Metall geht in das Anion über und ruft die sehr viel niedrigere anionische Maximalspannung hervor. Ferner ist das Verfahren überall nur so lange anwendbar, als die Maximalspannung einer 0,5 n. Lösung des zugesetzten Salzes höher liegt, als die zu untersuchende Maximalspannung. Die folgende Tabelle dürfte die ganzen Verhältnisse zur Genüge illustrieren.

Tabelle XVI.

Benutztes Salz	Metall im Anion		Metall im Molekül			
	$K \cdot MnO_4'$	$\frac{1}{8} K_8 \cdots FeCye'''$	$\frac{1}{8} Mn \cdots (NO_3)_8''$	$\frac{1}{8} Cr_2 \cdots (SO_4)_8'''$	$\frac{1}{8} Fe_2 \cdots (CNS)_8'''$	$\frac{1}{8} Fe \cdots (HCOO)_8''$
Maximalspannung in 0,05 n. Lösung	75 Volt	83 Volt	135 Volt	400 Volt	200 Volt	155 Volt
Maximalspannung in der gleichen Lösung nachdem sie 0,5 n. gemacht worden durch Zusatz von	120 Volt	97 Volt	91 Volt	150 Volt	90 Volt	70 Volt
	$K \cdot NO_3'$	$K \cdot NO_3'$	$K \cdot NO_3'$	$(NH_4)_8 \cdots SO_4''$	$K \cdot (CNS)'$	$Na \cdot (HCOO)'$
Maximalspannung einer 0,5 n. Lösung des zugesetzten Salzes	228 Volt	228 Volt	228 Volt	205 Volt	222 Volt	267 Volt

Die Erhöhung der vom Anion abhängigen Maximalspannung durch Zurückdrängung der Anionenkonzentration findet in beiden untersuchten Fällen deutlich statt. Die Erniedrigung der vom Molekül abhängigen Maximalspannung durch Erhöhung der Konzentration der Moleküle tritt nur in $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ zutage. In den drei anderen Salzen findet Komplexbildung statt, das Metall geht in das Anion über und bedingt die entsprechende Maximalspannung, die etwas von den in 0,05 n. Lösungen erhaltenen abweicht, weil sich durch die Komplexbildung der Dissoziationsgrad und damit die Anionenkonzentration ändert. Die Unterschiede sind gering. Bei:

Cr 150 Volt gegenüber 140 in 0,05 n. Lösung

Fe 90 u. 70 Volt „ 84 „ 0,05 „ „

Vielleicht bietet dieses Verhalten ein bequemes Mittel, um festzustellen, ob bei Salzmischungen Komplexbildungen eintreten oder nicht, wobei man allerdings auf die Metalle beschränkt wäre, die eine niedrige Maximalspannung hervorrufen, also etwa die Platinmetalle, Gold, Mangan, Eisen, Chrom, Nickel, Zinn, Kobalt.

Hiermit sind die wichtigsten Einflüsse der verschiedenen Elektrolyte auf die Maximalspannung des Tantals erschöpft. Es bleibt noch übrig, zu untersuchen, wie sich die anderen Ventilmetalle zum Tantal verhalten. Aluminium, Antimon und Wismut sind in vielen Elektrolyten brauchbar, während Magnesium, Zink und Cadmium nur mit einem oder zwei Anionen und in einem sehr beschränkten Konzentrationsbereich Ventilwirkung zeigen. Deshalb sind in dieser Arbeit nur die drei ersten untersucht.

Zur näheren Prüfung der bereits auf p. 671 gestreiften Frage, ob Aluminium und Tantal in gleichen Elektrolyten gleiche Maximalspannung ergeben, wurden Versuche mit 0,05 elektronen-normalen Lösungen von neun Elektrolyten ausgeführt, deren Ergebnisse in den Fig. 12—14 und in Tab. XVII zusammengestellt sind. Die Stromdichte war bei Tantal 2 und bei Aluminium 4 Milliamp./qcm, weil Aluminium sich wesentlich langsamer formiert als Tantal. Die Kurven zeigen, daß der Verlauf der Formierung beider Metalle in einigen Salzen ein-

ander recht ähnlich, in anderen ganz verschieden ist, daß jedoch in dem ganzen vorliegenden Bereiche von 45—450 Volt die Maximalspannungen stets nahezu gleich sind, und zwar zeigt die Tabelle, daß die Maximalspannungen bei Knick 2 bei Aluminium ein wenig niedriger, die nach 180 Min. ein

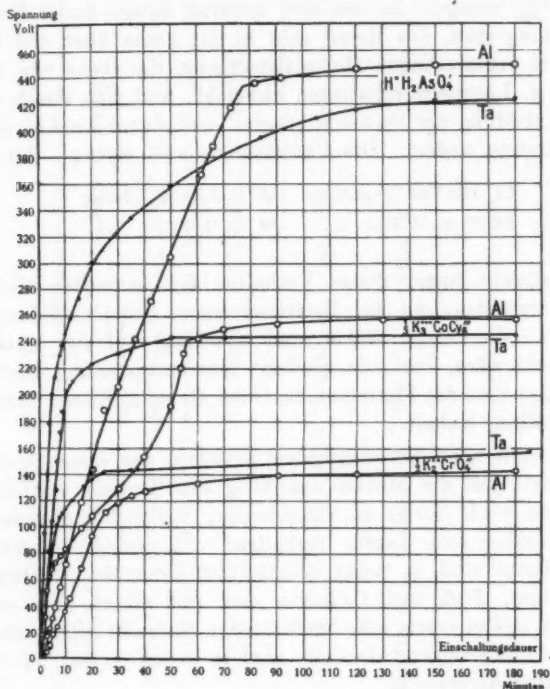


Fig. 12. Formierungskurven von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,05 elektronennormalen Lösungen der angegebenen Elektrolyte.

wenig höher liegen als bei Tantal. Die Formierungsgeschwindigkeit im Kurvenstück *a* ist bei Aluminium trotz doppelter Stromdichte im Mittel noch nicht halb so groß als bei Tantal.

Diese Gleichheit der Maximalspannungen findet nun aber durchaus nicht in allen Elektrolyten statt, wie die folgende

Tab. XVIII zeigt, deren Werte in derselben Weise gewonnen wurden wie die der Tab. XVII. Hier ist beinahe jedes beliebige Verhältnis der Maximalspannungen von Tantal und Aluminium in gleichen Elektrolyten vertreten. Zugleich läßt sich aber auch die Ursache erkennen: Es ist die Löslichkeit

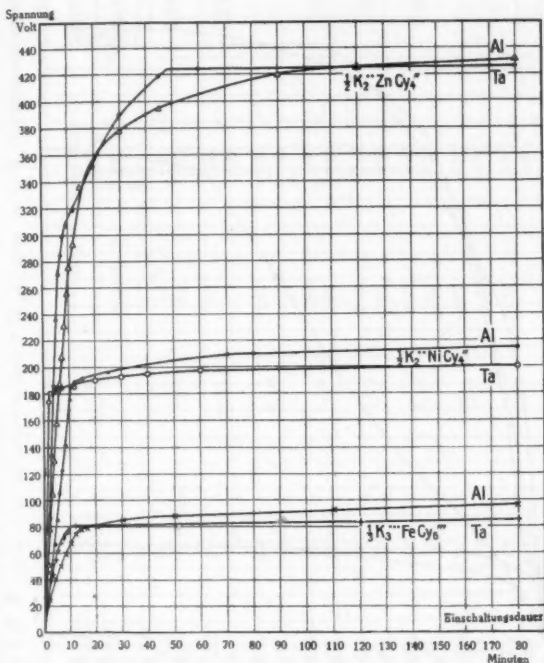


Fig. 13. Formierungskurven von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,05 elektronennormalen Lösungen der angegebenen Elektrolyte.

des Aluminiums im Elektrolyten. Da Aluminium durch OH' gelöst wird, so wird es in jedem Elektrolyten gelöst, der infolge hydrolytischer Spaltung OH' -Ionen enthält. Die Hydrolyse der Salze der Tab. XVIII nimmt von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bis KAlO_2 zu, die Maximalspannung in gleicher Weise ab. Ferner ist Aluminium im H_3PO_4 einigermaßen, in $\text{CH}_3\text{COO}'\text{H}$ und H_2SO_4

besser, in H_2J' leicht löslich und dementsprechend verhält sich die Maximalspannung. In K_2J' ist die anodische Löslichkeit so groß, daß sich kein Oxyd als Zwischenprodukt mehr bilden kann und keine Ventilwirkung eintritt.

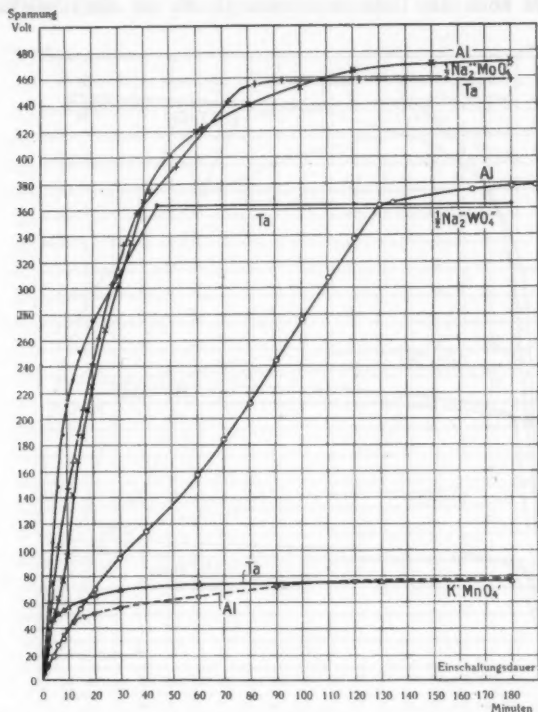


Fig. 14. Formierungskurven von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,05 elektronennormalen Lösungen der angegebenen Elektrolyte.

Überall nimmt die Löslichkeit des Aluminiums sehr schnell mit der Temperatur zu. Nun wächst bei der Formierung die Temperatur in der wirksamen Schicht mit der Formierungsspannung auch bei der besten Kühlung stark an und außerdem wird mit dem Beginn des Funkenspieles der Teil des Formierungsstromes, der die wirksame Schicht verstärkt,

Tabelle XVII.

Formierungen von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,05 elektronennormalen Lösungen.

Kation	Anion	Ventil- metall	Grad α	Al/Ta	Maximalspannung		Maximalep. Al/Ta	
					Knick 2	180 Min.	Knick 2	180 Min.
K ⁺	MnO ₄ '	Ta Al	10 Volt 3,1 min	0,31	46 Volt 45 "	75 Volt 79 "	0,98	1,05
K ⁺	1/3 FeCy ₆ '''	Ta Al	14 " 4,4 "	0,31	82 " 77 "	84 " 94 "	0,94	1,12
K ⁺	1/3 CrO ₄ "	Ta Al	28 " 5,7 "	0,20	141 " —	156 " 143 "	—	0,92
K ⁺	1/3 NiCy ₄ "	Ta Al	52 " 18 "	0,35	181 " 187 "	202 " 213 "	1,03	1,06
K ⁺	1/3 CoCy ₆ '''	Ta Al	20 " 20 "	1,00	243 " 241 "	243 " 258 "	0,99	1,06
Na ⁺	1/3 WO ₄ "	Ta Al	22 " 2,8 "	0,13	363 " 363 "	363 " 377 "	1,00	1,04
Na ⁺	1/3 MoO ₄ "	Ta Al	10 " 10 "	1,00	457 " —	457 " 472 "	—	1,03
K ⁺	1/3 ZnCy ₄ "	Ta Al	43 " 23,6 "	0,55	425 " —	425 " 430 "	—	1,01
H ⁺	H ₂ AsO ₄ '	Ta Al	45 " 7 "	0,16	— 432 "	422 " 449 "	—	1,07
Mittel				0,44			0,99	1,04

Tabelle XVIII.

Formierungen von Tantal bei 2 M.-A./qcm und Aluminium bei 4 M.-A./qcm in 0,04 elektronennormalen Lösungen.

Kation	Anion	Ventil- metall	Grad α	Al/Ta	Maximalspannung		Verhältnis der Maximalspannungen	
					Knick 2	180 Min.	Knick 2	180 Min.
Na ⁺	BO ₂ ⁻ (¹ / ₂ B ₂ O ₃)	Ta Al	122 Volt 9 min	{ 0,07	474 Volt 480 "	487 Volt 468 "	{ 0,91	0,96
Na ⁺	¹ / ₃ Zitronensäure'''	Ta Al	30 " 6 "	{ 0,20	443 " 482 "	478 " 460 "	{ 0,91	0,96
Na ⁺	¹ / ₂ CO ₃ ''	Ta Al	80 " 53 "	{ 0,66	475 " 382 "	480 " 348 "	{ 0,81	0,73
K ⁺	AlO ₂ '	Ta Al	50 " 20 "	{ 0,40	660 " 440 "	660 " 485 "	{ 0,67	0,74
H	H ₂ PO ₄ '	Ta Al	30 " 10 "	{ 0,33	— —	435 " 166 "	{ —	0,38
Na ⁺	CH ₃ COO'	Ta Al	60 " 20 "	{ 0,38	485 " 79 "	485 " 50 "	{ 0,16	0,10
Na ⁺	¹ / ₂ SO ₄ ''	Ta Al	53 " 24 "	{ 0,45	442 " 44,5 "	449 " 33 "	{ 0,10	0,07
K ⁺	J'	Ta Al	43 " —	{ —	488 " 3 "	488 " 3 "	{ 0,006	0,006

dauernd geringer. Die Folge ist, daß in jedem Elektrolyten, in dem Aluminium eine merkliche Löslichkeit besitzt, schon vor dem Erreichen der wahren Maximalspannung der Moment eintritt, in dem von der wirksamen Schicht sekundär chemisch ebensoviel gelöst, wie durch den Strom primär gebildet wird. Dann kann die Spannung nicht weiter steigen, die scheinbare Maximalspannung ist erreicht. Ereignet sich dieses bei geringer Löslichkeit des Aluminiums erst in der Nähe der wahren Maximalspannung, wenn schon ein lebhaftes Funkenspiel vorhanden ist, so läßt sich ohne weiteres gar nicht entscheiden, ob die wahre oder die scheinbare Maximalspannung vorhanden ist. Dieser Fall liegt in den ersten vier Elektrolyten der Tab. XVIII vor.

Das eine Kriterium dafür, ob die wahre Maximalspannung erreicht ist, bietet der Vergleich der Maximalspannung mit der betreffenden des Tantals; das andere der Umstand, daß die scheinbare Maximalspannung, da sie von dem Betrage der Löslichkeit abhängt, auch von der Temperatur des Aluminiums und des Elektrolyten, sowie von der Formierungsstromdichte und dem Formierungsverfahren abhängen muß, während die wahre Maximalspannung davon unabhängig ist.

Die Maximalspannung des Aluminiums in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ liegt der wahren noch so nahe, daß man den Elektrolyten während der Formierung kochen kann, ohne daß die Maximalspannung sinkt.¹⁾ Stellt man den Versuch dagegen mit $\text{H}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ an, so verschwindet die Ventilwirkung vollkommen. Andererseits kann man die Maximalspannung in $\text{H}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ durch eine leichte Änderung des Formierungsverfahrens sehr viel höher treiben. Wird die Zelle nämlich statt mit der konstanten Formierungsstromdichte von 2 Milliamp./qcm abwechselnd 10 Sek. lang mit 6 und 20 Sek. lang mit 0,6 Milliamp./qcm belastet, so daß sich die wirksame Schicht zwischen den stärkeren Belastungen immer wieder abkühlen kann, so formiert sich das Aluminium bis zu glänzendem Funkenspiele bei 430 Volt (Ta 435 Volt).

Ein anderes Mittel, die Löslichkeit des Aluminiums gering zu machen, ist die Verwendung hochkonzentrierter, nahezu

1) G. Schulze, Ann. d. Phys. 28. p. 806. 1909.

Tabelle XIX.

Elektrolyt	Konzentration oder Normalität (Gesamte)	Leitfähig- keit bei 18° C. rez. Ohm	Anode	Grad α	Maximal- spannung nach 180 Min.	Kühlung	Verhältnis Al/Ta
H_3PO_4	96 % 39 norm.	0,0280	Al Ta	22 Volt 45 min	220 Volt 202 "	mit	1,09
"	50 % 20 norm.	0,207	Al Ta	20 " 45 "	154 " 220 "	mit	0,70
"	0,05 elektr.-norm.	0,0173	Al Ta	5 "	166 " 435 "	mit	0,38
$H_2SO_4 + SO_2$	etwa 104 % ¹⁾	0,0229	Al Ta	120 "	435 " 390 ²⁾ "	ohne	1,11
H_2SO_4	80 % 28,3 norm.	0,110	Al Ta	80 " 70 "	288 " 195 "	mit	1,48
"	0,92 ges.-norm. 0,5 elektr.-norm.	0,182	Al Ta	18 " 50 "	27,3 " 200 "	mit	0,197
"	0,05 elektr.-norm.	0,0182	Al Ta	0 "	20,0 " 422 "	mit	0,047

1) Der Überschuß über 100 muß an Wasser zugefügt werden, um H_2SO_4 zu geben.

2) Nach 20 Stunden.

wasserfreier Lösungen. Die vorstehende Tab. XIX gibt die Maximalspannungen von Aluminium und Tantal in Phosphorsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Die Stromdichten waren dieselben wie in Tab. XVIII.

Besonders auffällig ist das Verhalten des Aluminiums in Schwefelsäure. In verdünnter 0,05 n. Schwefelsäure beträgt die Maximalspannung 20 Volt. Dieser Wert findet sich auch überall in der Literatur. Obwohl die Ventilwirkung zuerst in Schwefelsäure beobachtet und in ihr am meisten untersucht wurde, scheint niemand auf den Gedanken gekommen zu sein, einmal konzentrierte Säure zu versuchen. In 0,5 n. Säure ist die Maximalspannung schon einige Volt höher als in 0,05 n. Lösung und steigt nun schnell mit der Konzentration auf 288 Volt in 80 Proz. Säure. In allen diesen Fällen ist aber gute Kühlung des Aluminiums erforderlich, während in der rauchenden Schwefelsäure die Löslichkeit des Aluminiums so gering ist, daß sich die Maximalspannung von 425 Volt ohne Kühlung erreichen läßt. Die Funken zeigen sowohl bei Tantal, als auch bei Aluminium in der rauchenden Schwefelsäure ein ganz eigentümliches Verhalten. Sie sind nicht gleichmäßig über der Oberfläche der Anode verteilt, sondern bilden auf ihr fast ausschließlich einen Ring von wenigen Millimetern Breite. Dieser Ring wandert ganz langsam und regelmäßig an der Elektrode auf und nieder, so daß er etwa in 1—2 Min. eine volle „Schwingung“ vollendet (bei 40 mm langen Anoden). Jedesmal, wenn er oben umkehrt, steigt die Spannung plötzlich um mehrere Volt.

Zusammenfassend dürfte man bezüglich des Aluminiums folgenden Satz aufstellen: In allen Elektrolyten, in denen Aluminium nicht merklich löslich ist, zeigt es annähernd dieselbe (wahre) Maximalspannung wie Tantal; in allen anderen Elektrolyten liegt die (scheinbare) Maximalspannung des Aluminiums um so niedriger als die des Tantals, je größer die Löslichkeit des Aluminiums ist und je höher die Maximalspannung des Tantals liegt.

Denn beide Einflüsse, die die Maximalspannung herunt drücken, die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur und die Abnahme des formierenden Stromteiles mit der Funken-

entladung wirken um so stärker, je höher die Maximalspannung liegt.

Auch bei mäßiger Löslichkeit wird doch noch die wahre Maximalspannung erreicht, wenn sie niedrig liegt. So ist z. B. auch K_4FeCy_6 hydrolytisch gespalten, aber die Maximalspannung liegt hier so niedrig und setzt so plötzlich ein, daß die Löslichkeit gar nicht zur Geltung kommt. Bei stärkerer Löslichkeit wird die Maximalspannung jedoch stets erniedrigt.

Diese Verhältnisse sind wichtig für die Feststellung, ob die Ventilmetalle Wismut und Antimon auch die gleiche wahre Maximalspannung wie Tantal und Aluminium besitzen, denn leider sind beide mit einer Ausnahme in sämtlichen Elektrolyten erheblich löslich, wobei die in den konzentrierteren Schichten um die Anode zunächst gelösten Teile wieder ausfallen, wenn sie in die verdünnteren Partien des Elektrolyten geraten, die sie dann weißlich trüben. Zur Entscheidung der erwähnten Frage sind also möglichst die Salze mit niedriger Maximalspannung heranzuziehen.

In den folgenden beiden Tab. XX und XXI sind die an Wismut und Antimon ausgeführten Formierungen zusammengestellt.

Tabelle XX.

Formierungen des Wismuts in 0,05 elektronennormalen Lösungen bei 4 M.-A./qem.

Kation	Anion	Grad α	Knick 1	Maximalspannung nach 180 Min.	Maximalspannung Bi/Ta
K ⁺	$\frac{1}{2}$ PtCy ₄ ''	32 Volt			
"	$\frac{1}{2}$ Fe(C ₂ O ₄) ₃ '''	25 min	30,5 Volt	36 Volt	0,95
"	$\frac{1}{4}$ FeCy ₆ '''	23 "	63 "	78 "	0,92
"	$\frac{1}{2}$ CrO ₃ '''	30 "	51 "	86 "	0,94
"	$\frac{1}{2}$ CrO ₃ '''	30 "	61 "	136 "	0,92
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ WO ₄ ''	25 "	35 "	380 "	1,05*
				Mittel	0,96
	MnO ₄ '	16 "	— "	28 Volt	0,88
	$\frac{1}{2}$ CoCy ₆ '''	9 "	— "	190 "	0,78
	$\frac{1}{2}$ MoO ₄ ''	25 "	130 "	205 "	0,45
	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ''	35 "	173 "	330 "	0,69
	AlO ₃ '	28 "	— "	490 "	0,74
	Mittel	25 "			

* Nach 220 Min.

Tabelle XXI.

 Formierungen des Antimons in 0,05 elektronennormalen Lösungen
 bei 4 M.-A./qcm.

Kation	Anion	Grad α	Knick 1	Maximal- spannung nach 90 Min.	Maximal- spannung Sb/Ta
K ⁺	$\frac{1}{2}$ PtCy ₄ ''	40 Volt	30 Volt	37 Volt	0,97
"	$\frac{1}{2}$ NiCy ₄ ''	30 min	65 "	186 "	0,93
				Mittel	0,95
K ⁺	MnO ₄ '	10 "	—	31 Volt	0,41
"	$\frac{1}{2}$ CrO ₄ ''	53 "	61 "	97 "	0,66
"	$\frac{1}{2}$ CoCy ₄ '''	24 "	63 "	148 "	0,61
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ MoO ₄ ''	19 "	87 "	150 "	0,82
"	BO ₂ ($\frac{1}{2}$ B ₄ O ₇)	42 "	133 "	200 "	0,41
"	OH ⁻	49 "	142 "	220 "	0,49
H ⁺	H ₂ PO ₄ '	33 "	200 "	250 "	0,58
Na ⁺	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ''	47 "	148 "	338 "	0,71
K ⁺	$\frac{1}{2}$ ZnCy ₄ ''	53 "	103 "	350 "	0,82
"	AlO ₃	86 "	228 "	430 "	0,65
	Mittel	41 "			

Diese Tabellen zeigen:

1. In einigen Elektrolyten mit niedriger Maximalspannung wird die Maximalspannung des Tantals nahezu erreicht, in einem Falle, bei Wismut in Na₂-WO₄'' sogar ein wenig überschritten. Na₂-WO₄'' ist auch der einzige Elektrolyt, der sich nicht bei längerer Formierungsdauer weißlich trübt, also das Wismut nicht merklich löst.

2. In den anderen Elektrolyten, in denen die Maximalspannung infolge von Löslichkeit hinter der wahren Maximalspannung zurückbleibt, verläuft sie doch im großen und ganzen der des Tantals parallel. Wo Tantal hohe Maximalspannung besitzt, ist sie auch bei Wismut und Antimon hoch und umgekehrt (z. B. AlO₃, MnO₄).

3. Die Formierungsgeschwindigkeit während des ersten Teiles der Formierungskurve (Gradient α) ist ziemlich konstant und beträgt im Mittel für Wismut 25 und für Antimon 40 Volt/min.

Hiernach läßt sich wohl die Vermutung aussprechen, daß bei den vier Ventilmetallen Ta, Al, Bi, Sb die wahre nicht

durch Löslichkeit gestörte Maximalspannung in denselben Elektrolyten gleichhoch liegt.

Zusammenfassung.

I. Allgemeines.

1. Unter „Konzentration“ ist im folgenden stets die Äquivalentkonzentration der Ionen zu verstehen.

2. Die Formierungskurven der Ventilmetalle bei konstanter Stromdichte weisen zwei charakteristische Knicke auf, die besonders bei Tantal scharf ausgeprägt sind. Beim ersten Knick beginnt die Funkenentladung, während die Spannung mit veringerteter Geschwindigkeit weiterwächst. Beim zweiten Knick tritt eine neue Funkenart hinzu, die ein weiteres wesentliches Wachsen der Spannung nicht zuläßt und so die sogenannte Maximalspannung bedingt. Der erste Knick scheint hauptsächlich durch das Ventilmetall, der zweite ausschließlich durch den Elektrolyten bestimmt zu sein.

II. Messungen an Tantal.

A. Einfluß des Anions.

1. Die Maximalspannung ist von der Konzentration der freien Anionen des Elektrolyten und nicht von seiner Gesamtkonzentration abhängig.

2. Die Anwesenheit eines Metalles im freien Anion bewirkt eine für jedes Metall charakteristische Maximalspannung, die nahezu davon unabhängig zu sein scheint, in welchem Anion sich das Metall befindet, und die bei den meisten Metallen wesentlich niedriger liegt als die Maximalspannung der nichtmetallischen Anionen.

3. Die auf gleiche Konzentration bezogene Maximalspannung möge *spezifische Maximalspannung* heißen. Als maßgebende Konzentration wurde 0,05 gewählt.

4. Nach der Höhe der spezifischen Maximalspannung geordnet bilden die Metalle als Bestandteile der Anionen eine Reihe, deren Anfangsglied Pd eine spezifische Maximalspannung von etwa 20 Volt und deren mutmaßliches Endglied Al eine spezifische Maximalspannung von rund 660 Volt besitzt.

5. Die spezifische Maximalspannung der Anionen, die kein Metall enthalten, liegt zwischen den Grenzen 440 und 500 Volt, wobei ähnlich zusammengesetzte Anionen, z. B. die N-haltigen, S-haltigen, C-haltigen usw. ähnliche Formierungskurven und ähnliche Maximalspannungen haben.

6. Die Maximalspannung nimmt in fast allen Elektrolyten unabhängig von der Höhe der spezifischen Maximalspannung mit wachsender Konzentration in nahezu gleicher Weise ab, derart, daß in dem Intervall von 0,05 n. bis 0,5 n. eine Zunahme der Verdünnung um 1 Proz. im Mittel eine Zunahme der Maximalspannung um 0,24 Proz. bedingt. Bei höherer Konzentration wird der Verlauf der Maximalspannung unregelmäßig.

B. Einfluß der nicht dissoziierten Moleküle und der Kationen.

1. Diejenigen Metalle, welche durch den Eintritt in das Anion eine niedrige Maximalspannung hervorrufen, tun dieses auch als kationische Bestandteile eines nicht dissoziierten Moleküles (z. B. Fe sowohl im Anion $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$ als auch im Molekül $\text{Fe}(\text{HCOO})_2''$).

2. Diese Art der Maximalspannung scheint mit wachsender Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle abzunehmen.

3. Die spezifische Maximalspannung der nicht dissoziierten, ein Metall enthaltenden Moleküle (bezogen auf 0,05 n.) liegt nicht so niedrig als die der das gleiche Metall enthaltenden Anionen.

5. Vom freien Kation ist die Maximalspannung unabhängig.

III. Messungen an Aluminium, Wismut und Antimon.

1. Bei Aluminium, Wismut und Antimon ist zu unterscheiden zwischen wahrer Maximalspannung, die in denjenigen Elektrolyten eintritt, in denen die genannten Ventilmetalle nicht merklich löslich sind, und scheinbarer Maximalspannung, die vorliegt, wenn die Ventilmetalle vom Elektrolyten merklich gelöst werden.

2. Die wahre Maximalspannung scheint für die vier untersuchten Ventilmetalle Tantal, Aluminium, Antimon, Wismut in gleichen Elektrolyten nahezu gleich zu sein.

3. Die scheinbare Maximalspannung bleibt hinter der Maximalspannung des Tantals (das stets die wahre Maximalspannung besitzt), um so weiter zurück, je löslicher das Ventilmetall in dem betreffenden Elektrolyten ist.

4. Wenn die Löslichkeit des Aluminiums in Schwefelsäure durch Übergang zu hohen Konzentrationen verringert wird, so nähert sich die scheinbare Maximalspannung der wahren. In verdünnter Schwefelsäure beträgt die Maximalspannung des Aluminiums 20 Volt, in rauchender 425 Volt.

(Eingegangen 26. Dezember 1910.)

**3. Eine neue Methode
zur Erzeugung von Hochfrequenzströmen nach
dem Prinzip der Stoßerregung;
von Br. Glatzel.**

§ 1. Auf die Bedeutung kurzer Funkenstrecken ist zuerst von M. Wien¹⁾ aufmerksam gemacht worden. Es gelang ihm unter Benutzung des Prinzips der sogenannten Stoßerregung in einem gekoppelten Sekundärkreise schwach gedämpfte Wellen zu erzeugen, deren Dekrement lediglich von der Eigendämpfung des Sekundärkreises abhängig und bei geeigneter Konstruktion der Elemente sehr klein zu erhalten war. Bei dieser Wienschen Methode der Schwingungserzeugung strömt die Energie aus dem Primärkreis je nach der Stärke der benutzten Kopplung mehr oder weniger schnell in den Sekundärkreis hinüber. In dem Augenblick nun, in welchem sich die gesamte Energie in dem Sekundärkreis befindet, am Ende einer Schwebung, ist die Energie im Primärkreis ein Minimum; sie genügt nicht mehr, die Leitfähigkeit der Funkenstrecke aufrecht zu erhalten. Infolgedessen erlischt diese; ein Zurückströmen der Energie aus dem Sekundärkreis kann nicht mehr erfolgen. Dieses Erlöschen der Funkenstrecke im Augenblick eines Minimums der Energie kann nun bei eng gekoppelten Kreisen entweder schon nach Ablauf der ersten Schwebung oder auch erst nach einer größeren Anzahl von Schwebungen erfolgen. Die Löschwirkung der Funkenstrecke wird um so besser sein, je kleiner die Zahl der sich ausbildenden Schwebungen ist. Um gute Stoßerregung, oder anders ausgedrückt, um Einwelligkeit der gekoppelten Kreise zu erzielen, ist aber erforderlich, daß das Abreißen stets am Ende der ersten Schwebung erfolgt. Wenn nun die Zeit für das Verschwinden der Leitfähigkeit einer Funkenstrecke gegeben ist, so muß man die Koppelung der

1) M. Wien, Physik. Zeitschr. 7. p. 871. 1906; Ann. d. Phys. 25. p. 625. 1908.

beiden Kreise und damit die Dauer einer Schwebung so einstellen, daß diese gerade gleich, jedenfalls nicht kleiner ist als die Löszeit. Je kleiner die letztere ist, um so engere Koppelung ist zulässig, ohne daß die Einwelligkeit gestört wird. Bei den Wienschen Funkenstrecken, wie sie z. B. die Telefunkengesellschaft ausführt, ist die Löszeit so, daß man bis zu Koppelungen von etwa 20 Proz. gehen darf. Ähnlich, vielleicht noch etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei den Gleichstromfunkenstrecken mit Papierzwischenlagen nach v. Lepel, der wohl als erster den Wert derartiger Funkenstrecken für die praktische Radiotelegraphie erkannt hat, allerdings ohne sich dessen bewußt zu sein, daß es sich bei seinen ersten Versuchen um die Erzeugung schwach gedämpfter Wellen nach dem Prinzip der Stoßerregung handelte.

Wenn nun auch die durch Verwendung derartiger Lösfunkenstrecken erzielte Steigerung der günstigsten Koppelung auf etwa 20 Proz. gegenüber der früher bei gewöhnlichen Luftfunkenstrecken anwendbaren günstigsten Koppelung von etwa 4 Proz. einen beträchtlichen Fortschritt darstellt, so ist damit doch keineswegs die ideale Stoßerregung, welche gänzlich von der Koppelung unabhängig ist, erreicht. Es ist immer noch eine, wenn auch ungenaue Abstimmung zwischen Primär- und Sekundärkreis erforderlich, was bei idealer Stoßerregung nicht notwendig wäre. Für die Praxis der Radiotelegraphie hat dies *dann* eine nicht zu unterschätzende Bedeutung, wenn für eine Station schnelle und einfache Variation der Wellenlänge innerhalb eines großen Bereichs gefordert wird. In diesem Falle ist man bei Verwendung von Funkenstrecken mit unvollkommener Löschwirkung stets gezwungen, sowohl im Primär- wie auch im Sekundärkreis die Konstanten zu ändern, während bei einer idealen Stoßerregung, die ohne jegliche Abstimmung arbeitet, nur eine Änderung der Konstanten des Sekundärkreises erforderlich ist. Es stehen also zwei Handgriffe bei der unvollkommenen Stoßerregung einem Handgriff bei idealer Stoßerregung gegenüber, und dies ist ein unter Umständen doch wesentlich ins Gewicht fallendes Unterscheidungsmerkmal.¹⁾ Sowohl aus diesem Grunde wie auch mit Rücksicht darauf,

1) Vgl. auch H. Rein, Physik. Zeitschr. 11. p. 591—596. 1910.

daß es wünschenswert ist, möglichst enge Koppelung anwenden zu können, ging schon seit langem das Bestreben dahin, Entladestrecken herzustellen, deren Löschwirkung sich möglichst dem Idealzustand des reinen Stoßes nähert, um so mehr als man dann auch hinsichtlich der Steigerung der Zahl der Entladungen pro Sekunde wesentlich weniger beschränkt ist. Diesen Idealzustand kann man nach Untersuchungen von H. Rein¹⁾ bei Verwendung von Gleichstromentladestrecken in Verbindung mit großen Kapazitäten im Primärkreis dadurch erreichen, daß man der Entladung des Stoßkreises ihren ausgeprägten Oszillationscharakter nimmt und einen aperiodischen Verlauf der Schwingung in Verbindung mit einem Abreißen der Funkenstrecke durch Löschwirkung einstellt. Die Einwelligkeit der ausgesandten Schwingung ist aber auch bei dieser Methode, welche besonders für Meßzwecke infolge ihrer Einfachheit große Vorzüge besitzt, noch bis zu einem gewissen Grade abhängig von Koppelung und Energieentziehung, da beide Größen je nach den Konstanten der benutzten Antenne verschieden sind. Im folgenden sollen nun Entladestrecken beschrieben werden, welche es gestatten, tatsächlich den idealen Stoß zu verwirklichen.

Erreichen wird man dieses Ziel, gleichgültig, welche Betriebsart man auch wählen mag, stets dann, wenn man die Löschwirkung zu einer vollkommenen gestalten kann.

Bei den Wienschen Löschfunkenstrecken ist man dementsprechend von dem Gesichtspunkt ausgegangen, die durch die Entladung in der Funkenstrecke erzeugten leitenden Ionen möglichst schnell zu kondensieren. Als ein hierfür besonders geeignetes Mittel erweist sich starke Kühlung der Elektrodenflächen, die entweder durch Anordnung in einem die Wärme schnell ableitenden Gase, z. B. Wasserstoff²⁾, oder durch Anbringung großer Metallmassen, möglichst aus Silber, an den Elektroden erreicht wird, letzteres z. B. bei den Plattenfunkenstrecken der Telefunkengesellschaft.³⁾ Im Gegensatz dazu benutzt man bei den zuerst von Rendahl für den gleichen Zweck angegebenen Quecksilberfunkenstrecken das außer-

1) H. Rein, l. c.

2) Espinosa de Monteros, *Jahrb. f. drahtl. Telegr. u. Teleph.* 1. p. 480. 1909.

3) Arco, *Jahrb. f. drahtl. Telegr. u. Teleph.* 2. p. 578. 1909.

ordentlich schnelle Verschwinden der gebildeten Hg-Ionen unterhalb einer gewissen Elektrodentemperatur. Derartige Quecksilberfunkenstrecken wirken hinsichtlich der Stoßerregung noch günstiger als die Plattenfunkenstrecken, jedoch bieten sie in bezug auf praktische Verwendung wegen der geringen Haltbarkeit außerordentlich große Schwierigkeiten. Hierher gehört auch die neuerdings von M. Wien¹⁾ angegebene Methode der Löschwiderstände. Es schien mir nun noch ein anderer Weg gangbar zu sein, um die Entladestrecke schnell nichtleitend zu machen, und zwar ging ich dabei von der Überlegung aus, daß es vielleicht möglich sei, die gebildeten Metallionen durch chemische Bindung aus der Entladestrecke zu entfernen. Maßgebend hierbei waren für mich Beobachtungen an Wasserstofffunkenstrecken, welche im folgenden beschrieben werden sollen.

§ 2. Die konstruktive Ausführung der benutzten Wasserstoffentladestrecken zeigt Fig. 1, aus welcher alle Einzelheiten

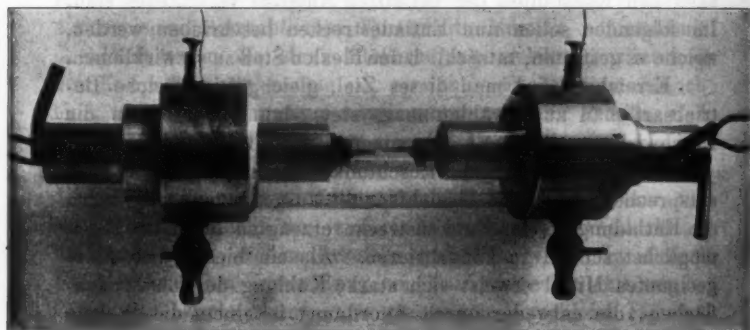


Fig. 1.

ersichtlich sind, so daß sich eine besondere Beschreibung erübrigt.

Zunächst wurde die Erscheinung des Wechselstromlichtbogens in Wasserstoff für drahtförmige Nickelelektroden von 2 mm und von 1 mm Durchmesser ohne angeschlossenen

1) M. Wien, Physik. Zeitschr. 11. p. 76. 1910.

Schwingungskreis in Abhängigkeit von der Sekundärstromstärke J_s des Induktors untersucht. Diese an sich bekannte Entladungserscheinung hat zunächst das Aussehen eines rötlichen Lichtbogens. Steigert man dann die Stromstärke J_s , so wird der Lichtbogen immer schmaler und schmaler, während sich die Elektroden mit einem rötlichen Glimmlicht überziehen. Von einer gewissen Stromstärke ab verschwindet der Lichtbogen vollkommen; es ist zwischen den Elektroden keinerlei Entladung mehr zu beobachten, der Zwischenraum ist vollkommen dunkel, während die Elektroden mit einer Glimmlichthülle überzogen sind. Schaltet man nun parallel zur Funkenstrecke ein aus Selbstinduktion und Kapazität gebildetes schwingungsfähiges System, so erhält man eine wesentlich

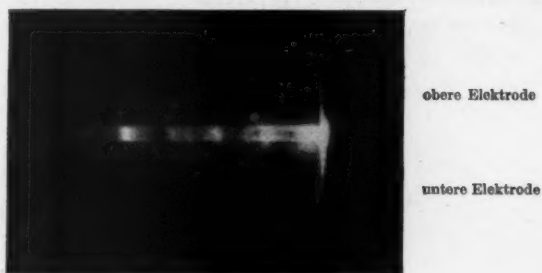


Fig. 2. Gleitfunkenerscheinung an Plattenelektroden.

andere Entladungserscheinung. Zunächst beobachtet man bei kleinem J_s zwischen den Elektroden einen flockigen unruhigen Funken. Bei größerem J_s bilden sich dann an beiden Elektroden entlang laufende lange Gleitfunken aus, welche bei weiterer Steigerung von J_s immer zahlreicher und länger werden. Bei noch höheren Werten der Stromstärke setzt dann an den Elektroden eine Glimmentladung ein, welche die Drähte mit einem rötlichen bis bläulichen Glimmlicht überzieht, durch welches einzelne rötliche Gleitfunken hindurchlaufen. Erhöht man die Stromstärke noch mehr, so hören die Gleitfunken ganz auf; es ist nur noch Glimmlicht vorhanden; zwischen den Elektroden bildet sich eine Art dunkler Raum aus, und zwar je nach der Natur des Metalles und dem Elektroden-

abstand bei verschiedenen Stromstärken J . Die Gleitfunken- und Glimmlichterscheinung (Fig. 2) erhält man bei den verschiedenen Metallen verschieden stark. Bei einzelnen, wie z. B. beim Aluminium, Cadmium und Magnesium ist sie nicht zu beobachten. Hier spielt sich auch bei starkem Strom der Entladungsvorgang lediglich zwischen und nicht an den Elektroden ab.

Je nach Art der oben beschriebenen Entladungserscheinung ändert sich nun auch der Verlauf der in dem Kapazitätskreise erzeugten Schwingungen. Solange der Funken flockig und unruhig zwischen den Elektroden überspringt oder sich in Form einer an den Elektroden entlang gleitenden Entladung ausbildet, ist er imstande, Schwingungen zu erzeugen bzw. zu unterhalten. Er ist aktiv. In dem Augenblick aber, wo die Entladungserscheinung vollkommen in das Glimmlicht übergegangen ist, hört jegliche Schwingungserzeugung auf.

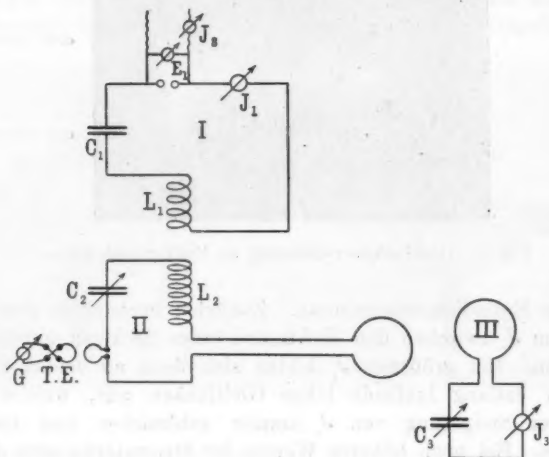


Fig. 3.

Fig. 3 stellt die benutzte Versuchsanordnung dar. Die Aufladung des Kreises I erfolgte durch einen gewöhnlichen Wechselstromtransformator ohne Resonanz.

Das Einsetzen der reinen Glimmentladung und damit das Aufhören der Oszillationen ist von einer ganz bestimmten

Stromstärke im Sekundärkreis des Induktors — man kann sie auch als Kurzschlußstromstärke in der Sekundärwicklung bezeichnen — abhängig. Erst von einem ganz bestimmten Werte J_s an setzen die Oszillationen aus. Unterhalb dieses Grenzwertes erhält man Oszillationen. Hierbei ist weniger der Strom J_s selbst, als vielmehr seine sekundären Wirkungen, nämlich die durch ihn hervorgerufene Temperaturerhöhung der Elektroden, wie später noch nachgewiesen werden wird, das Maßgebende. Überschreitet deren Temperatur einen bestimmten Wert, welcher je nach dem Elektrodenmaterial, ihrer Form und dem Elektrodenabstand ein verschiedener ist, so schlägt der Funke aus der flockigen unruhigen Entladungsform in das reine Glimmlicht um. Ist nun der Strom J_s so einreguliert, daß sich die Funkenstrecke nahe dem Umschlagspunkt befindet, so wird schon die im Augenblick des Einsetzens der oszillierenden Entladung auftretende Temperaturerhöhung sofort den Umschlag ins Glimmlicht und damit ein Vernichten der Oszillationen zur Folge haben. Bei kleinerem J_s wird erst einige Zeit vergehen, bis die Oszillationsstromstärke die erforderliche Temperaturänderung in der Funkenstrecke hervor gebracht hat. Je kleiner J_s ist, um so länger wird es dauern, bis der Umschlag erfolgt. Für den Ablauf der Schwingungen im Primärkreise bedeutet dies, daß bei kleinem J_s eine größere Anzahl Oszillationen auftreten, während mit steigendem J_s die Zahl immer kleiner wird, bis kurz vor dem kritischen Wert von J_s keine Oszillationen mehr vorhanden sind, d. h. also reine Stoßwirkung eintritt. Die vorstehenden Betrachtungen gelten sowohl für Gleichstrom wie auch für Wechselstrom, wobei man letzteren als einen variablen Gleichstrom auffassen kann. Fig. 4 gibt ein schematisches Bild der sich auf Grund obiger Anschauungen bei Betrieb mit Wechselstrom in der Funkenstrecke abspielenden Vorgänge, welche an der

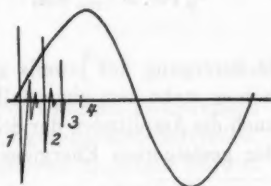


Fig. 4.

Hand der Abbildung nochmals kurz erläutert werden sollen. Den einzelnen Momentanwerten des Ladewechselstromes 1, 2, 3, 4, bei denen Entladungen in der Funkenstrecke einsetzen, ent-

sprechen in der Funkenstrecke vier verschieden starke Kurzschlußstromstärken, und zwar möge diejenige bei 4 einen so hohen Wert haben, daß die oben erwähnte Umschlagstemperatur bereits überschritten ist. Beim Einsetzen der oszillierenden Entladung von *C* wird dann die Dauer der Entladung und damit die Zahl der Oszillationen in 1 am größten und in 3 am kleinsten sein, während in 4 sich überhaupt keine Oszillationen mehr ausbilden können, die Stoßerregung wird also von 1 nach 3 immer besser.

Je günstiger nun die Stoßerregung ist, um so mehr Energie wird aber dem Primärkreise, sofern die Koppelung sehr eng gewählt ist (ca. 50 Proz.), entzogen, da mit reiner werdender

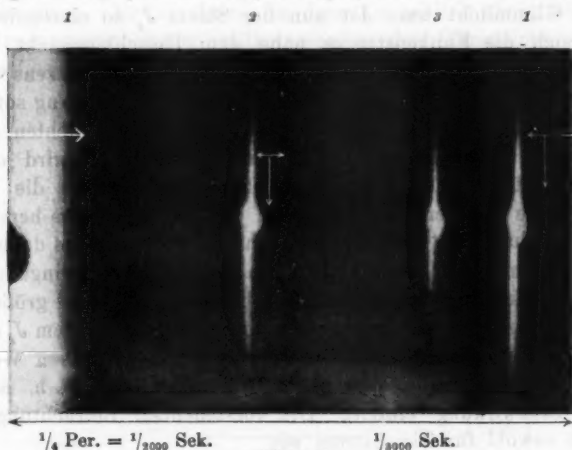


Fig. 5.1)

Stoßerregung der jeweils günstigste Wert der Koppelung sich immer mehr dem eingestellten nähert. Es werden infolgedessen auch die Amplituden der Schwingungen von 1 bis 3 entsprechend der gesteigerten Energieentziehung abnehmen müssen.

1) Die Zeitdauer, innerhalb deren Oszillationen vorhanden sind, ist durch Pfeilabstände gekennzeichnet, da die einzelnen Schwingungen in der Reproduktion nicht so deutlich zum Ausdruck kommen, wie auf der Originalaufnahme. Der auf der rechten Seite der Figur liegende Teil der Entladung 1 ist in Wirklichkeit links zu denken, wo man nur noch die letzten Oszillationen von 1 erkennen kann.

Um diese Anschauung möglichst einwandfrei prüfen zu können, benutzte ich einen Glimmlichtoszillographen, dessen Röhre induktiv mit dem Primärkreis gekoppelt war, und stellte die Funkenstrecke so ein, daß während einer Viertelperiode des Induktorwechselstromes mehrere (3) Entladungen auftraten. Gleichzeitig wurde mit Kreis I sehr eng ein zweiter Kreis gekoppelt. Fig. 5 stellt die erhaltene Glimmlichtaufnahme dar, wobei zu bemerken ist, daß man infolge der ganzen Anordnung des Oszillographen nur durch einen Zufall gerade drei zusammengehörige Aufnahmen auf einer Platte erhalten kann. Viele andere Aufnahmen zeigten wohl auch einzelne Teile der Erscheinung¹⁾, jedoch nicht alles in gleich günstiger Weise.

Das Zeitintervall $\frac{1}{3000}$ Sek., innerhalb dessen sich die drei Entladungen auf der Platte abspielen, ist aus der Umdrehungszahl des Oszillographenmotors berechnet. Gleichzeitig ist die Zeit für eine Viertelperiode des ladenden Wechselstromes angegeben. Diese Aufnahme bestätigt durchaus den oben abgeleiteten Verlauf der Entladungserscheinung.

Will man nun dauernd gleichmäßig gute Stoßerregung erzielen, so würde es sich nach den obigen Ausführungen empfehlen, einen Wechselstrom von der in Fig. 6 gekennzeichneten Kurvenform anzuwenden, und zwar wäre der Maximalwert des Wechselstromes so zu wählen, daß er etwas unterhalb der kritischen Glimmlichtstromstärke J_c liegt. Bei einer derartigen Anordnung könnte man dann auch mit den erzeugten schwach gedämpften Wellen durch die in gleichen

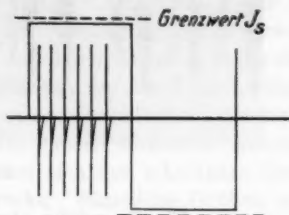


Fig. 6.

Zeitabständen aufeinander folgenden gleichstarken Entladungen (Fig. 6) einen guten Ton in den Empfangsapparaten herstellen, wie er neuerdings bei praktischen Stationen mehrfach benutzt wird. Hat der Wechselstrom nicht die angegebene Kurvenform, welche im allgemeinen bei Maschinen schwer zu erreichen ist, so wird man zweckmäßiger den Ton nur durch

1) Vgl. auch Fig. 8.

eine Entladung pro Halbperiode¹⁾ und Verwendung von hochperiodischem Wechselstrom, 500—600 Perioden, erzeugen. Ist dann der Maximalwert des Wechselstromes gerade etwas unterhalb des kritischen Wertes der Glimmlichtstromstärke und die Zahl der Entladungen auf 1 pro Halbperiode einreguliert, so erhält man Schwingungen mit reinem Ton und reiner Stoß-

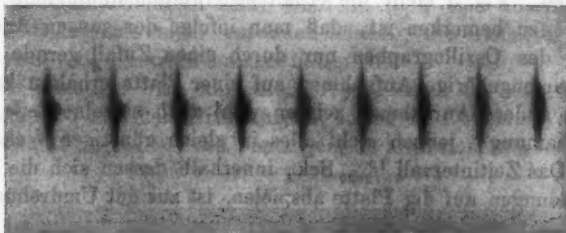


Fig. 7.

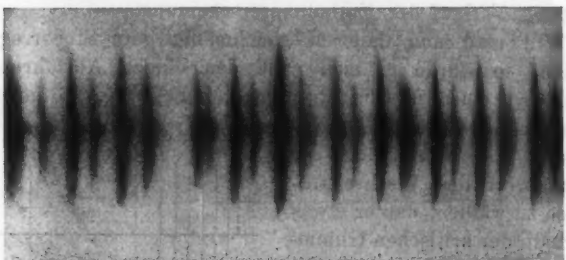


Fig. 8.

erregung. Fig. 7, welche ebenfalls mit dem Glimmlichtoszillographen und Wasserstofffunkenstrecke bei etwa 40 Proz. Koppe- lung aufgenommen ist unter Benutzung einer Wechselstrom-

1) Tiefere Töne erhält man bei Verwendung eines Resonanzinduktors dadurch, daß man die Erregung der Wechselstrommaschine so einreguliert, daß sich die Sekundärspannung des Induktors immer erst nach einer gewissen Anzahl von Perioden bis zur Höhe der Durchschlags- spannung der Funkenstrecke hinaufarbeitet. Schwierigkeiten bietet allerdings diese Art der Tonerzeugung insofern, als es besonders bei größeren Energiemengen sehr schwer ist, die Tourenzahl der Maschine konstant zu erhalten. Der Ton wird dann leicht unrein und kratzend und für den Hörempfang unangenehm.

maschine von 600 Perioden, stellt den Fall eines reinen, Fig. 8 den eines unreinen Tones infolge mehrerer Partialentladungen pro Periode dar. Bei all diesen Versuchen wurden teils drahtförmige, teils plattenförmige Elektroden benutzt. Die Elektrodenformen sind hierbei insofern von Bedeutung, als sie die Ausbildung von Glimmlicht möglichst begünstigen müssen. Bei einander gegenüberstehenden Platten, wie sie z. B. die Telefunkengesellschaft anwendet, war die Erscheinung kaum zu erwarten, um so mehr dagegen bei drahtförmigen Elektroden, und daher wurden zunächst auch nur solche bei den weiteren Versuchen verwendet.

§ 3. Nachstehend sollen nun in Ergänzung zu den Versuchen mit dem Glimmlichtoszillographen einige Versuchsreihen für Nickel- und Aluminiumelektroden von 2 mm Durchmesser mitgeteilt werden, welche gleichfalls die oben entwickelte Anschauung über die Schwingungserzeugung in Wasserstofffunkenstrecken bestätigen und ferner noch einige Ergänzungen hinsichtlich der Abhängigkeit der kritischen Stromstärke von Funkenlänge, Kapazität und Elektrodenmaterial bieten. Gleichzeitig ergeben die Kurven der Fig. 9 eine recht übersichtliche Darstellung des ganzen Verlaufs der Erscheinung bei allmählicher Änderung der Kurzschlußstromstärke J_s . Beobachtet wurden J_s , Strom J_1 und Spannung E_1 an der Funkenstrecke sowie die Energie A_3 im Kreise III, welcher dauernd auf die Eigenwelle des Kreises II eingestellt war. Aus der Energie A_2 im zweiten Kreise und A_3 ergibt sich als Maßstab für die Güte der Stoßerregung $\eta_s = A_3/A_2$. Die Koppelungsverhältnisse sämtlicher Kreise wurden dabei während der ganzen Meßreihen konstant gehalten. Aus J und E berechnet sich der scheinbare Oszillationswiderstand der Funkenstrecke. Sämtliche Größen sind in Abhängigkeit von J_s aufgetragen. Die Kurven für Ni zeigen nun deutlich die erwähnte Umschlagszone, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß hinter ihr die Stromstärke J_1 stark abnimmt, gleichzeitig aber auch die Güte der Stoßerregung ($A_3 = f(J_s)$, $\eta_s = f(J_s)$) beträchtlich zunimmt. Der Umschlag erfolgt dabei in dem Augenblick, in welchem an den Elektroden die Gleitfunkenerscheinung auftritt. Im Gegensatz zu diesem Verlauf der Ni-Charakteristiken besitzen diejenigen für Al-Elektroden keine Umschlagszone und dementsprechend war bei ihnen auch nur eine sehr schlechte Stoßerregung zu beobachten.

Ähnlich wie Al verhalten sich Cd und Mg. Auch bei diesen kann man Stoßerregung lediglich durch das Einbetten in Wasserstoff *nicht* herbeiführen. Die kühlende Wirkung des Gases allein genügt also keineswegs zur Erzielung einer guten Löschwirkung.

Wenn nun, wie aus den bisher mitgeteilten Versuchen zu folgen schien, tatsächlich die Temperatur der Elektroden, im wesentlichen bestimmt durch J_s , das Maßgebende war, so mußte die Güte der Stoßerregung auch nahezu unabhängig von der Größe der Kapazität des Primärkreises sein, was nach Tab. 1 auch der Fall ist.

Tabelle 1.
Funkenlänge $a = 1$ mm.

C cm	J_s	E_1	J_1	η , %	k %
11300	0,034	1050	2,5	89	39
8540	0,036	1000	1,4	92	54
1275	0,035	1100	1,0	100	54

Dieses Resultat ist insofern von Wichtigkeit, als man in der Lage ist, ohne an der Güte der Stoßerregung viel zu ändern, denjenigen Kapazitätswert im Stoßkreis zu wählen, welcher bei gegebener Antennenkapazität die günstigste Energieübertragung bzw. Ausnutzung gewährleistet. Es ist nicht erforderlich, wie bei anderen Stoßerregungsmethoden, z. B. mit der Bogenlampe¹⁾ (Schwingungen dritter Art), die Stoßkreis-kapazität möglichst groß zu machen. Während also J_s bei gleicher Funkenlänge unabhängig von der Kapazität ist, ändert es sich jedoch mit der Länge der Funkenstrecke, und zwar liegt der kritische Wert von J_s um so höher, je größer die Funkenstrecke ist, wie sich aus Tab. 2 ergibt, welche die Abhängigkeit J_s von der Funkenlänge a für verschiedene Metalle angibt.

Tabelle 2.
Werte von J_s in Ampere, a in Millimetern.

	Metall	$a = 0,5$	$a = 1$	$a = 1,5$	$a = 2$
J_s	Ni	0,022	0,033	0,042	0,049
"	Cu	0,054	0,082	—	—
"	Pa	0,022	0,052	0,054	0,057
"	Ag	0,06	0,065	0,07	—
"	Fe	0,028	0,035	0,05	0,054

1) Arco, Jahrbuch f. drahtl. Telegr. u. Teleph. 2. p. 557. 1909;
H. Barkhausen, Das Problem der Schwingungserzeugung, Leipzig 1907.

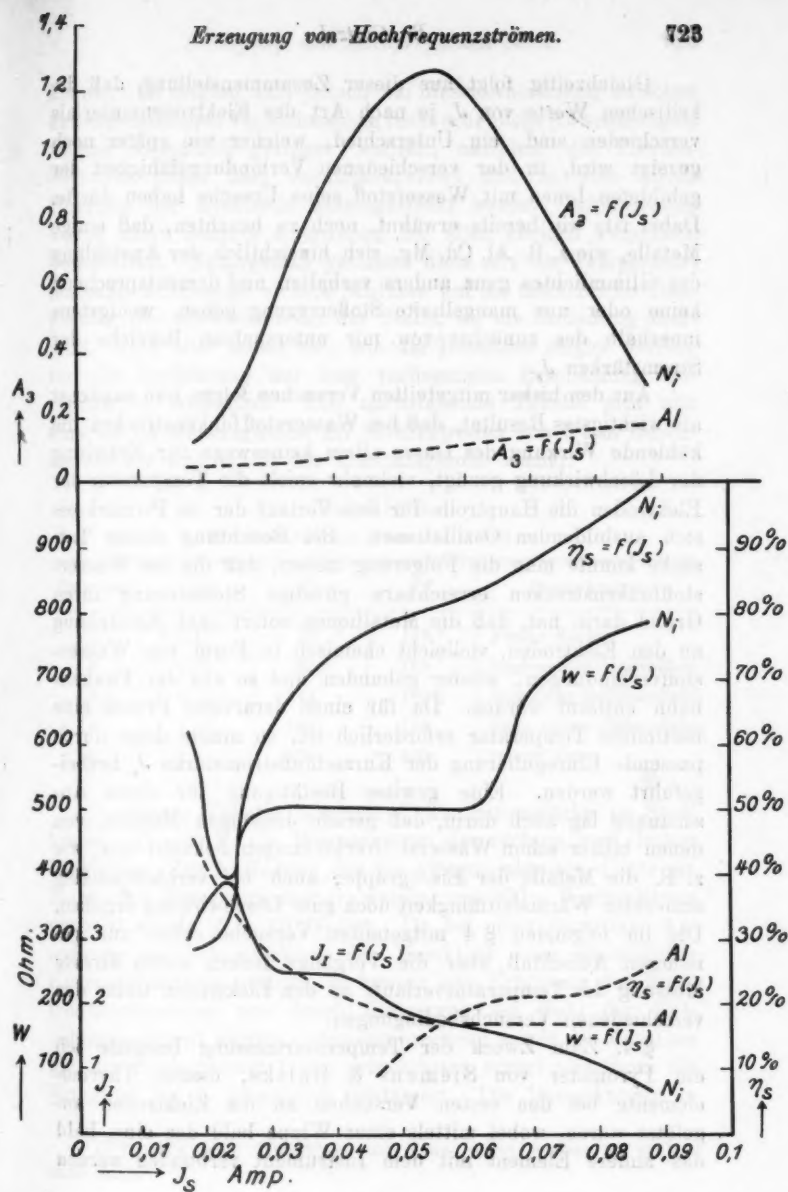


Fig. 9.

Gleichzeitig folgt aus dieser Zusammenstellung, daß die kritischen Werte von J , je nach Art des Elektrodenmaterials verschieden sind, ein Unterschied, welcher wie später noch gezeigt wird, in der verschiedenen Verbindungsfähigkeit der gebildeten Ionen mit Wasserstoff seine Ursache haben dürfte. Dabei ist, wie bereits erwähnt, noch zu beachten, daß einige Metalle, wie z. B. Al, Cd, Mg, sich hinsichtlich der Ausbildung des Glimmlichtes ganz anders verhalten und dementsprechend keine oder nur mangelhafte Stoßerregung geben, wenigstens innerhalb des zunächst von mir untersuchten Bereichs der Stromstärken J .

Aus den bisher mitgeteilten Versuchen folgte nun zunächst als wichtigstes Resultat, daß bei Wasserstofffunkenstrecken die kühlende Wirkung des Gases allein keineswegs zur Erzielung der Löschwirkung genügt, vielmehr spielt die Temperatur der Elektroden die Hauptrolle für den Verlauf der im Primärkreis sich ausbildenden Oszillationen. Bei Beachtung dieser Tatsache konnte man die Folgerung ziehen, daß die bei Wasserstofffunkenstrecken erreichbare günstige Stoßwirkung ihren Grund darin hat, daß die Metallionen sofort nach Entstehung an den Elektroden, vielleicht chemisch in Form von Wasserstoffverbindungen, wieder gebunden und so aus der Funkenbahn entfernt werden. Da für einen derartigen Prozeß eine bestimmte Temperatur erforderlich ist, so mußte diese durch passende Einregulierung der Kurzschlußstromstärke J , herbeigeführt werden. Eine gewisse Bestätigung für diese Anschauung lag auch darin, daß gerade diejenigen Metalle, von denen bisher schon Wasserstoffverbindungen bekannt sind, wie z. B. die Metalle der Eisengruppe, auch bei verhältnismäßig schlechter Wärmeleitfähigkeit doch gute Löschwirkung ergeben. Die im folgenden § 4 mitgeteilten Versuche sollen nun genaueren Aufschluß über die Vorgänge liefern durch direkte Messung des Temperaturverlaufs an den Elektroden unter den verschiedenen Versuchsbedingungen.

§ 4. Zum Zweck der Temperaturmessung benutzte ich ein Pyrometer von Siemens & Halske, dessen Thermoelemente bei den ersten Versuchen an die Elektroden angelötet waren, wobei mittels einer Wippe bald das eine, bald das andere Element mit dem Instrument verbunden werden

konnte. Es zeigten sich jedoch bei dieser Anordnung zwischen den verschiedenen Versuchsreihen recht erhebliche Abweichungen, welche wesentlich geringer wurden, nachdem die Thermoelemente unten hart zusammengelötet und in eine kleine Bohrung der Elektrode hineingesteckt waren. Infolgedessen wurde diese letztere Anordnung bei allen übrigen Versuchen beibehalten. Naturgemäß gestattet diese Art der Temperaturmessung keineswegs sichere Schlüsse auf die tatsächliche Temperatur der Elektroden an der Stelle, wo die Entladung übergeht, wohl aber bietet sie, wie die Resultate zeigen werden, für die Aufklärung der hier vorliegenden Erscheinung hinreichenden Aufschluß. Die nachstehende Tabelle gibt nun eine solche Messungsreihe für Ni-Elektroden von 2 mm Durchmesser vor und hinter der Umschlagszone wieder.

Tabelle 3.

Ni: Funkenlänge 3 mm. $\lambda = 980$ m.

Erregung	J_1	T_r°	T_l°	Bemerkungen
1	3,45	75 °	135 °	Funke flockig
2	4,45	97,5	165	beginnende Gleitfunken
3	4,75	141	180 ¹⁾	Umschlag in Glimmlicht
4	1,7	186	188	links reines Glimmlicht
5	1,4	235	300	reiner Ton

In dieser Tabelle bedeutet J_1 die Stromstärke im Stoßkreise. T_r und T_l die Temperaturen der rechten bzw. linken Elektrode. Zur Aufladung des Hochfrequenzkreises diente ein Boasscher Resonanzinduktor, welcher mit 500 ~ Wechselstrom gespeist wurde ($C_1 = 10800$ cm). Da bei einer derartigen Anordnung im Sekundärkreis des Induktors kein wesentlicher Kurzschlußstrom auftritt, so konnte eine Erhöhung der Elektrodentemperatur nur durch Steigerung der Zahl der Entladungen erzielt werden. Dementsprechend wurde die Maschine für die Beobachtung 1 am schwächsten erregt und dann die Erregung bis 5 allmählich gesteigert. Die Bemerkungen in

1) T_r fällt beim Umschlag, um dann sofort wieder zu steigen (sehr labil).

der letzten Rubrik der Tab. 3 charakterisieren das Aussehen der Entladung und geben im Zusammenhang mit meinen früheren Ausführungen gleichzeitig einen Anhalt über die Güte der Stoßerregung und zwar entspricht ein flockiger Funke (Entladungsform *A*) schlechter, ein Gleit- oder Glimmlichtfunke (Entladungsform *B*) guter Stoßerregung. Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst, daß im Augenblick des Umschlags der Entladung an beiden Elektroden ganz auffallende Temperatursprünge eintreten. Ich stellte nun, veranlaßt durch andere Beobachtungen, den Versuch so an, daß ich bei konstanter hoher Erregung der Wechselstrommaschine die Selbstinduktion des Primärkreises von sehr kleinen zu großen Werten entsprechend einem Wellenbereich von $\lambda = 548$ m bis $\lambda = 1450$ m veränderte. Tab. 4 gibt diese Beobachtungsreihe wieder, aus der dann die Kurven $T_s = f(\lambda)$, $T_r = f(\lambda)$, $J_1 = f(\lambda)$ in Fig. 9 zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

Erregung konstant, Nickel in 2 mm Durchmesser, Funkenlänge 3 mm.

J_1	T_s°	T_r°	λ	Bemerkungen
4,2	87,0°	60°	548 m	Funke flockig
3,95	112,5	84	720	" "
3,8	123,0	93	830	Beginnende Gleitfunken rechts
2,5	81,0	147	930	Umschlag
2,5	81,0	147	930	
1,8	105,0	147	1220	Ziemlich reines Glimmlicht
1,2	129,0	156	1450	

Hierbei ergab sich der gleiche Verlauf der einzelnen Größen wie bei der Versuchsreihe der Tab. 3. Auch hier ist deutlich ein Umschlag in der Stromstärke J_1 in dem Augenblick zu beobachten, in welchem die Entladung in das Glimmlicht umschlägt und die Temperaturen T_s und T_r die charakteristischen Sprünge aufweisen. Ohne nun zunächst auf diese Wirkungsweise der Selbstinduktion einzugehen, möchte ich nochmals kurz den aus den Versuchen sich ergebenden Temperaturverlauf an den Elektroden im Zusammenhang mit dem allmählichen Auftreten des Glimmlichtes zusammenstellen.

Solange der Funke flockig ist, ist die Temperatur beider Elektroden ungefähr gleich und ziemlich niedrig. Im allgemeinen bilden sich dann bei weiterer Steigerung der Zahl der Entladungen oder aber der Selbstinduktion an einer der beiden Elektroden allmählich länger werdende Gleitfunken aus, während gleichzeitig die Temperatur an dieser Elektrode höher wird. In dem Augenblick, in welchem der Umschlag ins reine

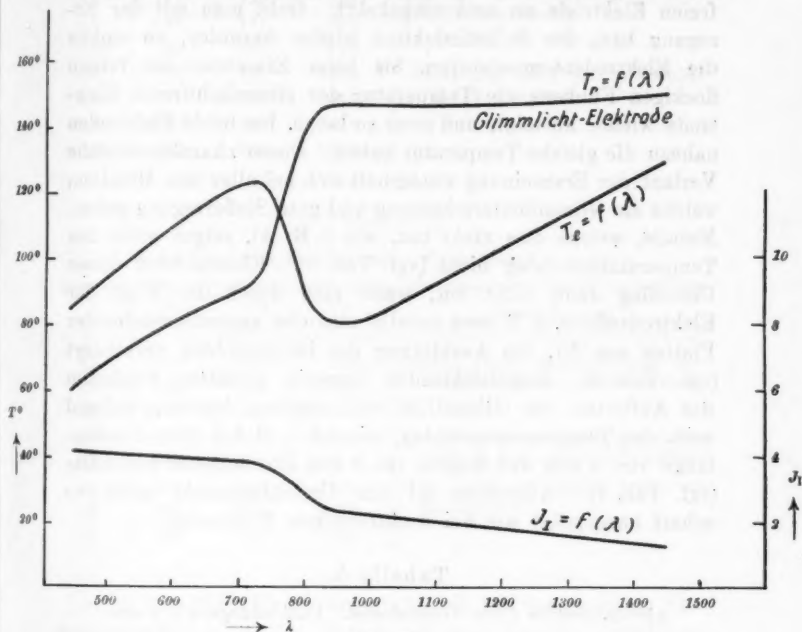


Fig. 10.

Glimmlicht erfolgt, steigt die Temperatur der Glimmlicht-elektrode plötzlich stark an, während die der anderen Elektrode, an welcher die Entladung noch in Form von sehr hellen glänzenden Pünktchen ansetzt, im gleichen Augenblick sinkt, um dann langsam wieder anzusteigen. Beide Elektroden erwärmen sich nun langsam weiter. Sobald die bisher glimmlichtfreie Elektrode die Umschlagstemperatur erreicht hat, verwandelt sich auch an ihr die Entladung in reines Glimmlicht

und gleichzeitig steigt ihre Temperatur auf den Wert der anderen Elektrode. Dabei kommt es häufig vor, daß das Glimmlicht sich nicht an beiden Elektroden gleichzeitig ausbildet, sondern daß nur das Glimmlicht von der einen auf die andere Elektrode überspringt. In diesem Falle springt auch die Temperatur ganz plötzlich um, d. h. die bisherige Glimmlichtelektrode nimmt die niedrige Temperatur einer glimmlichtfreien Elektrode an und umgekehrt. Geht man mit der Erregung bzw. der Selbstinduktion wieder herunter, so sinken die Elektrodentemperaturen, bis beim Einsetzen des reinen flockigen Funkens die Temperatur der glimmlichtfreien Elektrode wieder ansteigt, und zwar so lange, bis beide Elektroden nahezu die gleiche Temperatur haben. Dieser charakteristische Verlauf der Erscheinung wiederholt sich bei allen den Metallen, welche die Glimmlichterscheinung und gute Stoßerregung geben. Metalle, welche dies nicht tun, wie z. B. Al, zeigen auch den Temperaturumschlag nicht (vgl. Tab. 5). Ebenso tritt dieser Umschlag dann nicht ein, wenn man durch die Wahl der Elektrodenform, z. B. zwei parallel einander gegenüberstehender Platten aus Ni, die Ausbildung des Glimmlichtes verhindert (vgl. Tab. 6). Kugelelektroden dagegen gestatten wiederum das Auftreten von Glimmlicht und ergeben dementsprechend auch den Temperaturumschlag, wie ich z. B. bei einer Funkenlänge von 4 mm und Kugeln von 5 mm Durchmesser feststellte (vgl. Tab. 7). Allerdings ist der Umschlagspunkt nicht so scharf ausgeprägt wie bei drahtförmigen Elektroden.

Tabelle 5.

Aluminiumstifte 2 mm Durchmesser. Funkenlänge $a = 3$ mm.

J_1	T_1°	T_2°	λ	Bemerkungen
4,9	52,8°	73,5°	548 m	Entladung dauernd, zwischen den Elektroden ohne jede Gleitfunken oder Glimmlichtbildung
4,3	62,3	82,5	720	
3,55	66	92,9	980	
2,6	73,5	108	1450	
2,4	86,3	106,5	1813	
2,05	84	102	2142	
1,7	90	114	2760	
1,5	88,4	123	3230	

Tabelle 6.

Ni-Platten. Funkenlänge $a = 4$ mm.

J_1	$T_e^{(1)}$	T_r^0	λ	Bemerkungen
6,9	117°	150°	548 m	Entladung flockig
5,5	127	159	720	
4,7	143	171	980	
4,25	150	181	1220	
3,8	158	190	1450	Entladung zieht sich allmählich etwas zusammen
3,2	171	205	1813	
2,45	182	213	2428	
1,95	195	225	3000	

Tabelle 7.

Ni-Kugeln 5 mm Durchmesser. Funkenlänge $a = 4$ mm.

J_1	T_e^0	T_r^0	λ	Bemerkungen
7,7	217°	207°	548 m	flockig, helle Ansatzpunkte verteilen sich über die halbe Kalotte
6,7	228	223	720	
5,5	243	243	980	
4,9	237	279	1220	Umschlag, lange Gleitfunken, rechts stärker, fast reines Glimmlicht
2,45	249	292	1450	
1,8	270	288	1813	Glimmlicht auf beiden Seiten mit Gleitfunken
1,5	280	291	2428	
1,3	291	309	3000	

Im Anschluß hieran ermittelte ich bei der gleichen Versuchsanordnung wie bei Tab. 4, ob und wie die Umschlagtemperatur von der Funkenlänge abhängig ist. Die Tab. 8 zeigt, ebenso wie früher Tab. 2, daß diese Temperatur mit steigender Funkenlänge wächst. Steigert man die Erregung, so erfolgt der Umschlag bei niedrigeren Werten von λ , jedoch bei annähernd gleichen Temperaturen.

1) Die Anfangsunterschiede in den beiden Temperaturen T_e und T_r rühren vermutlich davon her, daß die Entladung bald näher, bald ferner von der Befestigungsstelle ansetzt.

Tabelle 8.

Nickelin 2 mm Durchmesser.

Funkenlänge	Umschlags- temperatur	λ
3 mm	147°	930 m
6	198	1450
9	219	2428

Besonders eigenartig und interessant ist nun der Temperatursprung beim Einsetzen des Glimmlichtes. Die eine Elektrode wird plötzlich sehr stark erwärmt, während im gleichen Augenblick die andere sich in entsprechendem Maße abkühlt. Es scheint, als ob die plötzliche Wärmeaufnahme der Glimmlichtelektrode mit einer gleichen Wärmeentziehung der glimmlichtfreien Elektrode verbunden ist. Da nun aber gleichzeitig die Gesamtenergieaufnahme des Kreises, $J^2 w$, sinkt, so ist diese Temperatursteigerung nur denkbar, wenn man annimmt, daß die Funkenentladung B nicht imstande ist, ebensoviel Wärme an den Wasserstoff abzugeben wie A . Die Wärmeenergie wird mehr im Funken zusammengehalten und erst durch die direkte Ableitung an den Elektroden gemindert, während bei Entladung A auch noch durch das vorbeiströmende Gas Wärme, d. h. Energie entzogen wird. Die Wärmeüberführung zwischen den Elektroden *längs* der Funkenbahn ist bei B eine weit bessere, als diejenige an die Umgebung, so daß also der plötzliche Mehrbedarf der Glimmlichtelektrode an Wärme auf dem Wege durch die Funkenbahn von der gegenüber liegenden Elektrode aus gedeckt wird. Dabei ist die Wärmeleitfähigkeit eine so gute, daß z. B. beim Umspringen des Glimmlichtes von einer Elektrode zur anderen fast trägheitslos auch ein Umspringen der Temperatur erfolgt. Zur Erklärung dieses so gänzlich verschiedenen Verhaltens beider Funkenentladungen muß man nun jedenfalls noch ihre äußere Gestalt mit heranziehen. Die Entladung A ist stark flockig, ihre Oberfläche, welche für die Wärmeabgabe an die Umgebung wesentlich sein dürfte, eine verhältnismäßig große, im Gegensatz zur Entladung B , bei der man nur ein sehr dünnes schmales Band von außerordentlich geringer Oberfläche erhält. Ob dieses

jedoch der alleinige Grund ist, soll erst noch durch weitere Versuche entschieden werden. Es folgt aber auch aus diesen Beobachtungen, wie ich bereits früher angegeben habe, daß der Wirkungsgrad der Entladungsform *B* ein wesentlich besserer sein muß, als der anderer Funkenstrecken, bei denen die Wärme durch Kühlung vernichtet wird.

§ 5. Es fragt sich nun, warum die Höhe der Temperatur so wichtig für gute Stoßerregung ist.

Einen Anhalt hierfür bieten die Spektralaufnahmen der beiden Entladungsformen *A* und *B*. In dem Funken *A* mit schlechter Löschwirkung (Fig. 11) sind die Linien des Elektrodenmaterials Ni sehr stark ausgeprägt, d. h. in der Funken-

Fig. 11.

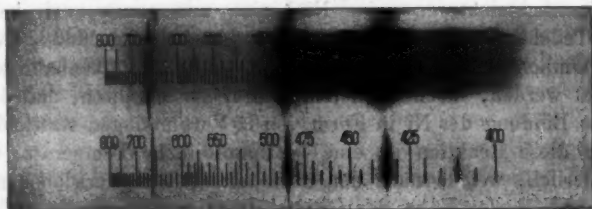


Fig. 12.

bahn befindet sich eine große Zahl von Metallteilchen. Da diese naturgemäß eine gute Leitfähigkeit der Funkenstrecke hervorrufen, so erklärt sich hierdurch ohne weiteres die beobachtete schlechte Löschwirkung. In dem Spektrum der Entladung *B* dagegen (Fig. 12) treten die Ni-Linien fast ganz gegenüber den H-Linien zurück, es sind fast gar keine Metallteilchen mehr in der Funkenstrecke vorhanden, die Löschwirkung ist eine gute. Hierbei muß ich noch hinzufügen, daß die Entladung nicht auf vollkommen reine Stoßerregung einreguliert war, da dann der Funke so lichtschwach wurde, daß ich mit dem mir augenblicklich zur Verfügung stehenden kleinen Spektrographen keine brauchbaren Aufnahmen mehr erzielen konnte. Da nun im allgemeinen die Entladungsform *B* sich so ausbildet, daß nur an einer Elektrode Gleitfunken und Glimmlicht auftreten, an der anderen dagegen ähnlich wie bei

Entladungsform *A* der Funke weißliche, helleuchtende feine Ansatzpunkte aufweist, so habe ich noch eine Spektralaufnahme (Fig. 13) derart gemacht, daß das Bild der zum Spalt parallel stehenden Funkenstrecke auf dem Spalt entworfen wurde.

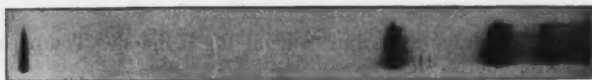


Fig. 13.¹⁾ Glimmlichtfreie Elektrode unten.

In dem Spektrogramme erkennt man deutlich, daß in der Nähe der glimmlichtfreien Elektrode noch Metallteilchen (Ni) in großer Zahl vorhanden sind, während man in der Nähe der Glimmlichtelektrode keine Ni-Linien und somit auch keine Ni-Teilchen mehr vorfindet. Diese Erscheinung, daß an der Glimmlichtelektrode die Ni-Teilchen aus der Funkenbahn entfernt werden, möchte ich nun darauf zurückführen, daß dort eine Bindung des Ni in Form von H-Verbindungen stattfindet. Für diese Reaktion ist eine bestimmte hohe Temperatur erforderlich, welche nach den oben mitgeteilten Versuchen nur an und in der Nähe der Glimmlichtelektrode herrscht. Tatsächlich findet man auch an dieser Elektrode je nach dem Elektrodenmaterial verschiedenfarbige graue bis braune, sehr fein pulverige Niederschläge, welche jedenfalls durch diese Verbindungen gebildet werden. Ich hoffe bald durch chemische Analyse noch den sicheren Nachweis des Vorhandenseins solcher H-Verbindungen zu erbringen.²⁾ Wie nun weiter aus den Messungen an Funkenstrecken verschiedener Länge folgt, ist die erforderliche Elektrodentemperatur eine um so höhere, je größer die Funkenstrecke und damit das Entladungspotential ist. Eine Erklärung hierfür kann man wohl darin finden, daß

1) Figg. 11 und 12 sind mit einem Prismen-, Fig. 13 mit einem Gitterspektrographen aufgenommen.

2) Vom Standpunkt des Chemikers wäre eine derartige Darstellungsmethode von H-Verbindungen der Metalle sehr interessant, da diese auf andere Weise nur sehr schwer und bei verhältnismäßig wenigen Metallen erhalten werden können. Bei längerer Betriebsdauer erhält man leicht beträchtliche Mengen des Niederschlags.

bei höherem Entladungspotential die Ni-Teilchen aus der glimmlichtfreien Elektrode mit größerer Geschwindigkeit herausgeschleudert werden. Bei dieser schnelleren Bewegung kann dann die Vereinigung mit den Teilchen nur dann erfolgen, wenn die zur Verfügung stehende Wärmequelle auch schneller ihre Wärme zum Zwecke der chemischen Reaktion abgibt, was erst bei höherer Temperatur der Elektrode der Fall ist. Die für die Bildung eines Metallwasserstoffmoleküls erforderliche Wärmemenge ist dabei natürlich die gleiche, aber die für die Reaktion zur Verfügung stehende Zeit ist bei der schnelleren Bewegung der Ni-Teilchen eine geringere und infolgedessen muß auch die Wärmeübertragung schneller, d. h. mit einem größeren Temperaturgefälle von der Umgebung zu den bewegten Teilchen erfolgen. Den Beweis für die verschiedenen Geschwindigkeiten der Metallteilchen hoffe ich aus Beobachtungen am Dopplereffekt, über welchen ich l. c.¹⁾ bereits eine kurze Mitteilung gemacht habe, erbringen zu können.

§ 6. Eine weitere Folgerung aus den hier entwickelten Anschauungen, welche ich auch tatsächlich experimentell bestätigen konnte, ist die, daß eine Kühlung der Elektroden, etwa durch Wasser, das Auftreten des Glimmlichtes und einer guten Stoßerregung verhindert, oder doch wenigstens ungünstig beeinflußt. Es stimmt dies auch mit meiner bereits früher ausgesprochenen Ansicht überein, daß eine Kühlung der Elektroden bei den benutzten Funkenstrecken nur insoweit angewendet werden darf, als sie zur Abführung der überschüssig entwickelten Wärme dient.

Aus all diesen Betrachtungen und Versuchen ergibt sich nun zunächst, daß man es hier bei diesen Funkenstrecken mit einer ganz anderen Erzeugung der Löschwirkung zu tun hat, als bei den sonst verwandten kurzen Plattenfunkenstrecken nach der Wienschen Methode. Bei diesen ist das wesentliche Moment kräftige Kühlung der Elektroden, um die entstandenen Metalldämpfe so schnell als möglich zu kondensieren, bei den von mir benutzten Funkenstrecken dagegen werden die Metallteilchen dadurch aus der Funkenbahn entfernt, daß sie in

1) Br. Glatzel, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 12. p. 842—846. 1910; Physik. Zeitschr. 11. p. 894—896. 1910.

Form von nicht leitenden Wasserstoffverbindungen niedergeschlagen werden. Dementsprechend ist es auch wichtig, reinen Wasserstoff zu verwenden und nicht etwa H, in Form von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Spiritus. Bei Anwendung des letzteren verschwindet, wie zahlreiche Versuche ergaben, die in H beobachtete günstige Wirkung der Funkenstrecken vollkommen. Ebenso ist es unzulässig, wie es z. B. bei Poulsen-Generatoren geschieht, karburierten Wasserstoff oder Leuchtgas zu benutzen.

Einzelne Metalle, wie z. B. das Ag und Cu, verbinden sich nun anscheinend schwerer mit Wasserstoff als Ni. Man muß entweder die Geschwindigkeit der Metallteilchen herabsetzen oder aber die Elektrodentemperatur erhöhen. Bei Anwendung eines Resonanzinduktors ist dies aber nicht immer möglich, da bei gegebener Primärspannung die Zahl der Partialentladungen zum Zweck der Temperaturerhöhung der Funkenstrecke nicht über eine gewisse Grenze, im vorliegenden Fall ca. 600 pro Sekunde, gesteigert werden kann. Liegt nun die erforderliche Elektrodentemperatur nicht unterhalb der so gegebenen Grenze, so gibt es nur die eine Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Metallteilchen so weit als möglich herabzusetzen und dazu dient die Vergrößerung der primären Selbstinduktion. So erhielt ich z. B. für Silber bei einer 3 mm langen Funkenstrecke den Umschlag etwa bei 3230 m, während er bei derselben Funkenlänge für Ni schon bei 930 m eintrat. Bei Kupfer liegt der Wert schon bei 2 mm Funkenlänge bei 3000 m, also bei 3 mm noch höher als bei Ag. Da ich nur bis 3440 m hinauf regulieren konnte, war es mir nicht möglich, den entsprechenden Wert für Cu zu bestimmen, jedoch genügte es zu wissen, daß der Wert jedenfalls noch höher liegt als bei Ag. Vergleicht man mit diesen Resultaten die in Tab. 2 angegebenen Werte, für die zum Umschlag erforderlichen Kurzschlußstromstärken bei verschiedenen Metallen, wie ich sie bei Benutzung des Wechselstromtransformators gemessen habe, so ergibt sich genau der gleiche Zusammenhang zwischen Material und erforderlicher Temperatur, damals gemessen durch J . In Tab. 9 sind diese Werte nach der Tab. 2 für $a = 1$ mm nochmals zusammengestellt.

Tabelle 9.

	Ni	Ag	Cu
J_1	0,033	0,065	0,082

Kann man also durch Vergrößerung der Wellenlänge bei einem Resonanzinduktor nicht zu den gewünschten Werten hinaufkommen, so ist man gezwungen, einen Wechselstromtransformator zu benutzen, bei welchem man imstande ist, jeden beliebigen Kurzschlußstrom durch geeignete Wahl der dem Transformator vorgeschalteten Drosselspulen einzustellen und auf diese Weise die erforderliche Elektrodentemperatur hervorzurufen. Überhaupt dürfte bei diesen Wasserstofffunken-



Fig. 14.

strecken die Benutzung eines Transformators das Zweckmäßigere sein, da man es dann in der Hand hat, unabhängig von der Zahl der Partialentladungen und der zur Entladung kommenden Energie die Elektrodentemperatur auf den gewünschten Wert durch geeignete Wahl von J_1 einzuregulieren. Bei einer derartigen Anordnung ist dann nach den früheren Ausführungen auch die Güte der Stoßerregung nahezu unabhängig von den Konstanten des Primärkreises, z. B. der Kapazität, ein Resultat, das sich auch schon aus den in Tab. 1 mitgeteilten Messungen ergab.

Auf die Folgerungen, welche man aus diesem Verhalten der verschiedenen Metalle hinsichtlich ihrer chemischen Verbindungsfähigkeit mit dem H ziehen kann, möchte ich vorläufig, so interessant sie auch sind, nicht eingehen, ohne erst weitere Versuche hierüber angestellt zu haben.

Berücksichtigt man nun in der Versuchsanordnung sämtliche vorstehend geschilderten Bedingungen für die Ausbildung einer guten Stoßerregung, so kann man tatsächlich, wie es die Glimmlichtoszillogramme der Figg. 14 und 15 zeigen, den nahezu und den vollkommen idealen Stoß verwirklichen. Die Länge der Wasserstofffunkenstrecke betrug hierbei etwa 15 mm, einer Entladespannung von ca. 3000 Volt entsprechend, die Kapazität 1400 cm (Ölplattenkondensator) und die Wellenlänge 4900 m. Daß bei dieser Anordnung die wesentliche Dämpfung tatsächlich in der Wasserstofffunkenstrecke lag, zeigt die Vergleichsaufnahme Fig. 16 mit einer äquivalenten Luftfunkenstrecke (Zinkelektroden) unter den gleichen Versuchsbedingungen.

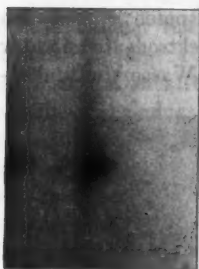


Fig. 15.¹⁾

Die auf diese Weise erzielte Stoßwirkung ist dadurch charakterisiert, daß die Schwingung beim Durchgang durch Null, im Augenblick des Wechsels der Stromrichtung²⁾ abreißt, daß die Stoßwirkung also durch eine Art von Ventilwirkung zustande kommt, im Gegensatz zu den Methoden der Stoßerregung, welche, wie in § 1 erwähnt, mit großen Kapazitäten im Kreise der Löschfunkenstrecke arbeiten. Bei diesen letzteren hat man es nicht mit einer Ventilwirkung zu tun, sondern die Energie des Primärkreises erlischt aperiodisch ohne ausgeprägte Eigenschwingung — aperiodische Stoßerregung. In bezug auf die Wirkungsweise der von mir benutzten Wasser-

1) Der untere Schatten liegt dem oberen genau gegenüber und rührt von dem positiven Glimmlicht her.

2) Zu berücksichtigen ist hierbei allerdings noch, daß unterhalb der Zündspannung der Gehekeschen Glimmlichtröhre (ca. 400 Volt) keine Aufzeichnung von Schwingungsvorgängen mehr erfolgt, so daß immerhin die Möglichkeit einer ganz schwachen Rückschwingung noch besteht.

stofffunkenstrecken möchte ich im Zusammenhang hiermit noch bemerken, daß die Löschwirkung, welche ja in einer

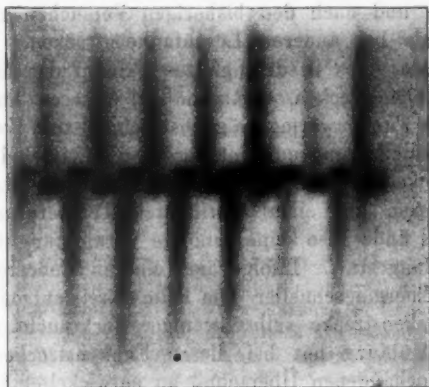


Fig. 16.

chemischen Bindung der entstandenen Metallionen besteht, innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Energie-

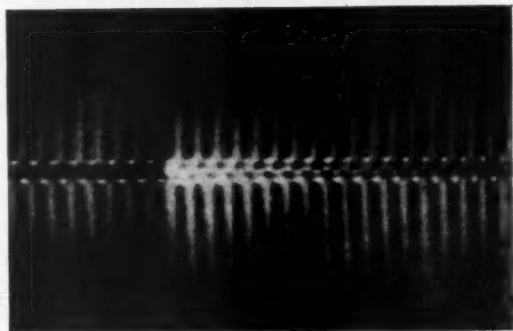


Fig. 17.

entziehung durch einen gekoppelten Sekundärkreis ist und auch beim vollständigen Fehlen eines solchen vollkommen rein er-

halten werden kann, wenn nur die Temperaturverhältnisse an den Elektroden richtig gewählt sind.

Der Wirkungsgrad dieser Funkenstrecken ist dabei ein recht guter und nach den bisherigen Versuchen anscheinend günstiger als bei anderen Löschfunkenstrecken. Seine Erklärung findet dies in dem ganzen Prinzip der neuen Stoßerregungsfunkenstrecken. Während bei anderen Anordnungen die gesamte Funkenwärme möglichst schnell zum Zwecke einer raschen Entionisierung entfernt werden muß, ist bei den neuen Funkenstrecken dies nicht der Fall. Im Gegenteil, die Elektroden müssen auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden. Es findet also keine unnötige Vernichtung der Energie durch Kühlung statt. Infolge der reineren Stoßerregung wird ferner die Energie schneller dem Primärkreis entzogen, so daß in der Funkenstrecke selbst weniger verbraucht wird. Die künstliche Kühlung hat bei diesen Funkenstrecken lediglich den etwa vorhandenen Überschuß an entwickelter Wärme abzuführen, so daß die Elektroden stets auf derselben Temperatur und damit in demselben Glimmlichtzustand erhalten werden. Über die absolute Größe des Wirkungsgrades sollen noch besondere Messungen angestellt werden.

Daß man nach dieser Methode im Sekundärkreis bei geeigneter Konstruktion der Elemente tatsächlich sehr schwach gedämpfte Schwingungen erhält, zeigt Fig. 17.

Charlottenburg, Techn. Hochschule, November 1910.

(Eingegangen 10. Dezember 1910.)

4. Über
ultraviolette und ultrarote Phosphoreszenz;
 von *W. E. Pauli.*

(Jenaer Habilitationsschrift.)

(Im Auszug mitgeteilt der Heidelberger Akademie der Wissenschaften.)

(Hierzu Taf. VI, Figg. 1–5.)

Inhalt: I. Einleitung. — II. Ultraviolette Phosphoreszenz. 1. Auswahl der Präparate und Methode der Untersuchung. 2. Ausmessung der Banden und Bestimmung der Lage der Maxima. 3. Untersuchung mit Zinkfunken als erregendem Licht. Aufnahmen a) bei Zimmertemperatur, b) bei hohen Temperaturen, c) bei tiefen Temperaturen. d) Zusammenstellung der Temperatureigenschaften. 4. Untersuchung bei Erregung mit Kathodenstrahlen. 5. Untersuchung bei Erregung mit Röntgenstrahlen. 6. Zinksulfide. — III. Ultrarote Phosphoreszenz. 1. Auswahl der Phosphore und Methode der Untersuchung. 2. Ausmessung der Banden, Bestimmung der Lage der Maxima. 3. Resultate. 4. Zinksulfide. 5. Aufnahme bei hohen und tiefen Temperaturen. — IV. Einiges über Herstellung von Phosphoren. — V. Theoretische Folgerungen. — VI. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Erst in neuester Zeit ist es gelungen, einen tieferen Einblick in das Wesen der Phosphoreszenz zu gewinnen. Die Vorgänge an phosphoreszierenden Substanzen zu studieren war nicht nur von Interesse, um die merkwürdige Erscheinung des „kalten Leuchtens“ aufzuklären, die bekanntlich den Gesetzen der strahlenden Energie nicht unterzuordnen ist, sie gewann auch dadurch eine allgemeinere und weitgehende Bedeutung, weil uns die Vorgänge der Phosphoreszenz ein Mittel an die Hand geben, den Bau der Atome und Moleküle näher kennen zu lernen. Durch die Untersuchungen an Kathodenstrahlen hatten sich zwar schon ungeahnte Ausblicke in dieser Richtung ergeben, doch ist bei der Schwierigkeit des Gegenstandes jeder neue Weg, der zum gleichen Endziel führt, von größter Bedeutung.

Die Arbeiten über Phosphoreszenz selbst sind weder von geringer Zahl, noch neuen Datums; aber nur solche Arbeiten konnten unsere Erkenntnis wesentlich fördern, die dazu beitragen konnten, in das sehr verworrene Gesamtbild aller beobachteten Erscheinungen eine gewisse Ordnung zu bringen, d. h. Gesetzmäßigkeiten zu finden, die möglichst alle gefundenen Erscheinungen umfassen. Um dahin zu gelangen, war es von großem Wert, die Untersuchungen auszuführen nicht an zufällig gewonnenen Präparaten, sondern an wohl definierten Substanzen, die jederzeit wieder mit den gleichen Eigenschaften herzustellen waren.

Die Herren Lecoq¹⁾ und Verneuil²⁾ hatten zuerst erkannt, daß es geringe Spuren von Wismut sind, die das blaue Leuchten des Calciumsulfats verursachen; vor allem ist es aber das Verdienst der Herren Lenard und Klatt³⁾, streng definierte „Phosphore“ in größerer Zahl so hergestellt zu haben, daß nach ihren Angaben an den gleichen Präparaten Beobachtungen gemacht werden konnten, die mit früher angestellten Untersuchungen wirklich zu vergleichen waren. Durch die große Anzahl von Beobachtungen an den genannten Präparaten sind denn auch die ersten Gesetzmäßigkeiten gefunden worden, die sich durch nachfolgende Untersuchungen⁴⁾ bestätigen und noch wesentlich erweitern ließen. Die Beobachtungen der genannten Herren beziehen sich nur auf die sichtbare Emission der Phosphore; unbekannt waren bisher die im ultravioletten und ultraroten Teil des Spektrums liegenden Banden. Diese Lücke auszufüllen war der Zweck vorliegender Arbeit, die ich auf die gütige Anregung von Hrn. Geheimrat Lenard im physikalischen und radiologischen Institut in Heidelberg in der Zeit vom Herbst 1907 bis Frühjahr 1910 ausgeführt habe. — Die Kenntnis der ultraroten und ultra-

1) Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.* 103. 1886 und 104. 1887.

2) Vgl. A. Verneuil, *Compt. rend.* 103. 1886.

3) P. Lenard, *Wied. Ann.* 39. p. 619. 1889 und P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* 15. p. 225. 1904; vgl. auch A. Werner, *Ann. d. Phys.* 24. p. 164. 1907.

4) P. Lenard, *Verh. des naturw.-mediz. Vereins zu Heidelberg* 10. Heft 1 und P. Lenard, *Über Lichtemission und deren Erregung*, *Akad. d. Wissensch. zu Heidelberg*.

violetten Banden sollte erstens die schon gezogenen Schlüsse prüfen und zweitens eventuell neue Schlüsse ermöglichen.

Ultraviolette Phosphoreszenz ist wohl zuerst von den Herren Winkelmann und Straubel¹⁾ beobachtet worden. Weitere Arbeiten²⁾ über diesen Gegenstand sind inzwischen noch erschienen, so daß die hier mitgeteilten Untersuchungen über ultraviolette Phosphoreszenz prinzipiell nichts Neues bieten. Dagegen liegen meines Wissens seither noch keine Beobachtungen über ultrarote Phosphoreszenz vor. Die Herren Lenard und Klatt hatten schon an einem Ca-Phosphor mit Ni als wirksamen Metall tiefrote Phosphoreszenz bis zu einer Wellenlänge von ca. $675\ \mu$ festgestellt; die von mir beobachtete langwelligste Phosphoreszenz geht bis ca. $915\ \mu$.

II. Ultraviolette Phosphoreszenz.

1. Auswahl der Präparate und Methode der Untersuchung.

Sämtliche untersuchten Präparate waren Erdalkalisulfide, die nach den Angaben der Herren Lenard und Klatt³⁾ hergestellt wurden. In manchen Fällen war die Präparation eine recht zeitraubende, besonders da, wo nähere Angaben über Zusatz- und Metallmengen in der erwähnten Arbeit fehlten; es mußten dann erst durch Variation der Gewichtsmengen, sowie der Glühzeit und Glühdauer die günstigsten Herstellungsbedingungen gefunden werden. Bei manchen Phosphoren ist das Auftreten gewisser Banden außerordentlich abhängig von der Glühtemperatur sowie Glühzeit; die nötige Reinheit des Sulfids und Zusatzes vorausgesetzt, war andererseits die Herstellung der Wismutphosphore sehr einfach, hier hängen die Intensität und Dauer des Nachleuchtens verhältnismäßig wenig von Nebenumständen ab. Am Schlusse der Arbeit sind in einem besonderen Paragraphen meine Erfahrungen bezüglich der Herstellung von einigen Phosphoren und das Auftreten gewisser Banden zusammengestellt.

Die Herstellung der Erdalkaliphosphore selbst ist sehr ausführlich in der schon zitierten Arbeit der Herren Lenard

1) A. Winkelmann u. R. Straubel, Wied. Ann. 59. p. 336. 1896.

2) P. Schuhknecht, Ann. d. Phys. 17. p. 717. 1905.

3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. 1904.

und Klatt beschrieben, ich beschränke mich daher auf kurze Angaben. Aus den käuflichen Nitraten werden unter sorgsamster Vermeidung aller Verunreinigungen die Karbonate CaCO_3 , SrCO_3 und BaCO_3 nach Vorschrift gefällt. Die Herstellung der reinen Karbonate ist der wichtigste Teil der ganzen Präparation; enthalten diese Verunreinigungen, so ist schon meistens die richtige Herstellung des Phosphors unmöglich gemacht, besonders aber ist dann ein geeignetes Präparieren zum Hervorbringen bestimmter Banden ausgeschlossen. Aus den Karbonaten wurden die Sulfide hergestellt und dann unter Beifügung des Zusatzes und Metalles der Phosphor im Hempelofen geglüht.

Bezüglich der Anzahl der Phosphore für die Untersuchung im ultravioletten Gebiet ist folgendes zu sagen: Die meisten Aussichten, ultraviolette Banden zu finden, boten die Ca-Phosphore. Bekanntlich ruft ein und dasselbe Schwermetall in den Sulfiden CaS , SrS , BaS Phosphoreszenzen hervor, die in CaS am kurzwelligsten, in BaS am langwelligsten sind. Als Beispiel dafür kann gelten:

Maximum der α -Bande ¹⁾	
Cu in CaS	515 $\mu\mu$
SrS	535 $\mu\mu$
BaS	600 $\mu\mu$

Deshalb wurde bei diesem Teil der Untersuchung der Schwerpunkt auf die Ca-Phosphore gelegt; von Sr-Phosphoren gelangten vor allem solche zur Untersuchung, die den in den Ca-Phosphoren gefundenen ultravioletten Banden analoge²⁾ zeigen mußten; von den Ba-Phosphoren wurde nur eine geringe Zahl untersucht, da hier die Wahrscheinlichkeit ultravioletter Phosphoreszenz am geringsten war. Um schon einen Teil der Resultate vorweg zu nehmen, zeigten sich die eben ausgesprochenen Vermutungen völlig bestätigt; interessant ist, daß bei den Ba-Phosphoren selbst bei der stärksten Erregung mittels Kathodenstrahlen nicht eine Spur ultravioletter Phos-

1) P. Lenard, Über Lichtemission und deren Erregung. Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften p. 16. 1909.

2) B. Winawer, Dielekt. Untersuchungen an Erdalkaliphosphoren. Dissert. Heidelberg 1909.

phoreszenz zu finden war; im Gegensatz dazu war bei einigen Ca-Phosphoren ultraviolette Phosphoreszenz in starkem Maße anzutreffen. Wie später noch mitzuteilen sein wird, gelang es auch, einen Ca-Phosphor herzustellen, der nur ultraviolette Phosphoreszenz zeigte. Zur Untersuchung kamen im ganzen (ultravioletter und ultraroter Teil) folgende Präparate:

CaCuLi	SrCuNa	BaCuLi
CaCuNa	SrCuLi	BaCu(K + CaFl ₂)
CaNiFl	SrPbLi	BaMnNa
CaMnNa	SrNiFl	BaNiFl
CaPbK ₂ SO ₄	SrAgLi	BaBiK
CaPbKCl	SrBiNa	BaPbNa
CaCuK ₂ SO ₄	SrZnFl	BaCuNa ₂ S ₂ O ₆
CaCuKCl	SrCuK	
CaAgK ₂ SO ₄		
CaAgKCl		
CaBiNa	Ferner folgende Zinksulfide:	
CaBiK		
CaSbNa	ZnS,	ZnS + Cu
CaAgLi	ZnS + Mn,	ZnS + Bi

Die Methode der Untersuchung war die photographische. Benutzt wurde ein Quarzspektrograph, bezogen von der Firma Fuess in Berlin, der mit einem Cornuschen Prisma versehen war. Der Kassettenhalter des Apparates war um eine vertikale Achse gegen die Strahlenrichtung drehbar, so daß auf jeden Spektralbezirk scharf einzustellen war; außerdem konnte die Kassette senkrecht verschoben werden, so daß mehrere Spektre untereinander photographiert werden konnten.

Die Erregung der Phosphore geschah mittels Zinkfunkenlichtes, unter Verwendung des Lenardschen Funkenphosphorskops.¹⁾ Für die Untersuchung bei gewöhnlicher (Zimmer-) Temperatur war die Versuchsanordnung gegeben, sie ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. *P* ist das Präparat, das sich in einer kleinen Kapsel befand, die durch eine Quarzplatte

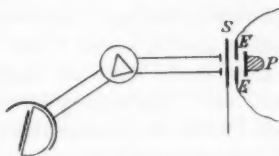


Fig. 1.

1) P. Lenard, Wied. Ann. 46. 1892.

verschlossen war; *EE* sind die Zinkelektroden, *S* der Schirm des Phosphoroskops; der Abstand des Spaltes von dem Präparat betrug ca. 20 mm. Die Funken wurden geliefert von einem Induktorium von 20 cm Schlagweite, in dessen Sekundärkreis drei große Leidener Flaschen eingeschaltet waren. Die verstellbare Kassette hatte eine Neigung von 23° gegen die Strahlenrichtung; bei dieser Stellung photographierten sich alle Linien des Zinkfunkenspektrums von $500\mu\mu$ bis $220\mu\mu$ recht schön scharf. Die Expositionsdauer für das Präparat betrug durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Spaltbreite bei Aufnahme des Phosphoreszenzlichtes betrug 0,5 mm, bei Aufnahme des Zinkspektrums 0,01 mm. — Als Platten wurden ausschließlich Schleussnerplatten verwandt, die bis $220\mu\mu$ noch eine gute Empfindlichkeit zeigen.¹⁾ Entwickelt wurde mit Agfaentwickler, fixiert mit gewöhnlichem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. In einigen Fällen wurden auch orthochromatische Platten verwandt (bezogen von der Londoner Firma Wratten & Wainwright), um die roten Banden von CaNiFl und BaCuLi zu photographieren. Im ganzen wurden ca. 300 Aufnahmen gemacht, deren Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt sind.

2. Ausmessung der Banden und Bestimmung der Lage der Maxima.

Die Ausmessung von Bandenspektra ist naturgemäß eine viel ungenauere als die eines Linienspektrums. Die Breite von Banden kann nur so festgestellt werden, daß man auf der photographischen Platte da, wo man das Ende der Bande zu sehen glaubt, einen feinen Punkt macht. Mit Hilfe des Mikroskops wurde dann die Lage der Enden der Banden in bezug auf das Vergleichsspektrum (Zn), das jedesmal direkt unter das Phosphoreszenzspektrum photographiert war, festgestellt. Bei Zimmertemperatur und bei allen höheren Temperaturen, wo die Banden sehr wenig scharf begrenzt sind, liegen also die

1) Ich hatte zuerst Platten nach V. Schumanns Angaben hergestellt, die auch für das äußerste Ultraviolett empfindlich sind, und die nach einigen Versuchen auch ganz gut gelangen. Da mir jedoch später kein Vakuumspektrograph zur Verfügung stand und da die Herstellungsarbeit für diese Platten eine unverhältnismäßig große ist, so wurde schließlich ganz darauf verzichtet.

Verhältnisse recht ungünstig. Außer dem „persönlichen Fehler“ des Beobachters kommen als weitere Fehlerquellen hinzu: verschiedene Empfindlichkeit der Platten und Verschiedenheiten in der Expositionsdauer. Das Ende einer Bande kann daher gut um 10–20 $\mu\mu$ falsch gemessen sein. Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung des Ortes der Maxima von Banden, denen ja auch eine größere Bedeutung zukommt. Aber auch hier schätze ich den Fehler in den Bestimmungen auf ca. 5 $\mu\mu$.

Weil eben die Hauptungenauigkeit in dem persönlichen Fehler des Beobachters liegt, so habe ich im allgemeinen die Maxima so bestimmt, daß die Lage des Punktes (= Ort des Maximums) in bezug auf das Vergleichsspektrum mit einem gewöhnlichen Mikroskop ausgemessen wurde. Bei den Aufnahmen ultravioletter Banden bei tiefen Temperaturen (-55° und -170°), bei denen die Banden sich zusammenziehen¹⁾ und die Maxima schärfer hervortreten, wurde ein kleiner Zeisscher Komparator benutzt; aber auch hier schätze ich den Fehler noch auf ca. 3 $\mu\mu$. Es muß bemerkt werden, daß diese Ungenauigkeit in der Fixierung der Banden auf photographischem Wege keineswegs größer ist als die okular beobachteten sichtbaren Banden, wo die Genauigkeit der Beobachtungen ja auch ganz wesentlich von der Farbenempfindlichkeit des Beobachters abhängt; so werden wohl alle gelben Banden genauer bestimmt sein als die blauen und roten.

Die Bestimmung der Wellenlängen der einzelnen Zn-Linien geschah sehr sorgfältig unter Zuhilfenahme der Spektraltafeln von Exner-Haschek und Hagenbach und Konen. Sodann wurden noch zur Kontrolle die Funkenspektren von Al, Cu, Fe aufgenommen, sowie die Flammenspektren von Na, Li, K, Sr und das Spektrum des Wasserstoffs. Es ist noch zu bemerken, daß bei Bestimmung der Lage der Maxima Rück-

1) Bei sehr tiefen Temperaturen (flüssiger und fester Wasserstoff), liegen zwar die Verhältnisse noch günstiger, indem die Banden wesentlich schmaler werden, aber sie werden auch hier nicht zu Linien, so daß eine genaue Fixierung der spektralen Lage des Maximums einer Bande in jedem Falle unmöglich wird. Vgl. P. Lenard, H. Kamerlingh Onnes und W. E. Pauli, Akad. d. Wiss. zu Amsterdam. Juni 1909. (Komm. Leiden. Nr. 111).

sicht genommen wurde auf die Verschiebung, die dieselbe durch die große Breite des Spaltes erfahren. Ist diese gleich a mm, so muß bei der betreffenden Phosphoreszenzbande die Lage des Maximums um $a/2$ mm in bezug auf das Vergleichsspektrum verschoben werden, im vorliegenden Falle nach dem violetten Ende des Spektrums hin.

3. Untersuchung mit Zinkfunken als erregendem Licht.

Aufnahmen

a) bei Zimmertemperatur.

Die Resultate, welche sich bei den Untersuchungen bei Zimmertemperatur ergaben, sind in Taf. VI, Fig. 1 zusammengestellt; die photographischen Schwärzungen sind als Ordinate, die Wellenlänge als Abszisse aufgetragen. Auffallend ist, daß bei den Ca- und Sr-Phosphoren verhältnismäßig wenig ultraviolette Phosphoreszenz anzutreffen ist, von den Ba-Phosphoren war es von vornherein nicht zu erwarten. Die Emission erstreckt sich fast nie weiter wie 300μ . Dabei hat das erregende Licht sicher das kurzwellige Licht in genügender Intensität besessen, denn das Zinkspektrum besitzt noch bei 220μ starke Linien. Neue Banden im Ultraviolett fanden sich bei CaPb, CaSb, CaAg, CaBi, SrPb, SrAg, SrZn, SrBi, während bei den Ba-Phosphoren keine ultraviolette Phosphoreszenz gefunden wurde. Um zu zeigen, daß die neu gefundenen ultravioletten Banden wirklich den verschiedenen Metallen zukamen, wurden auch Aufnahmen von Sulfiden mit dem entsprechenden Zusatz, aber ohne Metall gemacht; es zeigte sich, daß bei allen ungefähr die gleiche, kaum ins Ultraviolett reichende Emission stattfindet, nämlich die, welche dem Kupfer im Sulfid zukommt. Dieses Metall ist, wie auch die Herren Lenard und Klatt¹⁾ fanden, selbst bei sorgfältigster Herstellung der Phosphore nie völlig als Verunreinigung zu vermeiden. Man muß bedenken, daß zur Phosphoreszenzerregung Metallmengen genügen, die chemisch nicht mehr nachweisbar sind.

1) P. Lenard u. V. Klatt, l. c. p. 657. 1904.

b) bei hohen Temperaturen.

Durch die schon zitierten Arbeiten der Herren Lenard und Klatt¹⁾ zeigte sich, daß eine Phosphoreszenzbande drei Zustände annehmen kann; sie kann sich nämlich im Dauerzustand, im unteren und oberen Momentanzustand befinden. Um auch für die neugefundenen ultravioletten Banden ihre Temperatureigenschaften festzustellen, wurden die Aufnahmen bei hohen und tiefen Temperaturen wiederholt. Die Untersuchung der Temperatureigenschaften ist von großer Wichtigkeit, denn sie kann dazu dienen, Banden voneinander zu trennen, auch können mit ihrer Kenntnis theoretische Fragen geklärt werden, wie später zu zeigen sein wird.

Zu den Aufnahmen bei hohen Temperaturen diente ein zylindrisches Kupfergefäß *C* (vgl. Fig. 2), das einen doppelwandigen, starken Boden besaß, unter den die Heizvorrichtung — ein kleiner Bunsenbrenner — kam. Oben konnte das Gefäß durch einen Metalldeckel verschlossen werden; in diesem befanden sich zwei Löcher *A* und *B*. *A* diente zur Aufnahme eines Quarzröhrchens mit dem Präparat, in *B* kam ein mit CO_2 gefülltes Thermometer, das Temperaturen bis 400° abzulesen gestattete. *EE* sind wieder die Elektroden, *S* der Schirm des Phosphoroskops; *S*₁ ist ein Asbestschirm, der zwischen Kessel und Elektroden gestellt wurde, um den Spektrographen vor Erhitzung zu schützen. Zur genauen Einstellung des Phosphors in bezug auf den Spalt diente ein Visierloch *F* von 1 mm Durchmesser. In halber Höhe befand sich im Zylinder eine Öffnung, die mit einer Quarzplatte *Q* verschlossen war. Es wurde nun der Kessel langsam erhitzt und so lange gewartet, bis sich nach Regulieren der Flamme die gewünschte Temperatur des Luftbades eingestellt hatte.

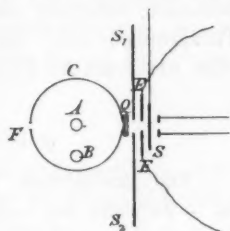


Fig. 2.

1) P. Lenard u. V. Klatt, l. c. p. 666. 1904; ferner P. Lenard, Über Phosphoreszenz und über die Auslöschung der Phosphore durch Licht p. 10. 1909.

Da kein Anzeichen dafür bestand, bei welchen höheren Temperaturen Banden, die bei Zimmertemperatur eventuell im unteren Momentanzustand sein könnten, dort ihren Dauerzustand hatten, so hatte man leider keinen Anhalt, bei welchen Temperaturen die Aufnahmen zu machen waren. Es wurden bei den Ca-Phosphoren bei jedem Phosphor durchschnittlich bei drei verschiedenen Temperaturen über 17° Aufnahmen gemacht, die Maximaltemperatur betrug 380° , oberhalb welcher nach schon vorhandenen Erfahrungen kein wesentliches Nachleuchten mehr stattfindet. Bei den Sr- und Ba-Phosphoren wurden, aus schon bekannten Gründen, bei nur 2 bzw. 1 höheren Temperatur exponiert. Bei den Phosphoren, die neue ultraviolette Banden gezeigt hatten, war der Weg vorgeschrieben, denn es handelte sich darum, zu sehen, ob die ultravioletten Banden dieselben Temperatureigenschaften haben wie eine schon bekannte, sichtbare desselben Phosphors. Am Schlusse dieses Paragraphen sind die gefundenen Temperatureigenschaften aller untersuchten Phosphoreszenzbanden zusammengestellt.

e) bei tiefen Temperaturen.

Die Aufnahmen bei tiefen Temperaturen wurden bei ca. -55° und bei -180° gemacht. Die Versuchsanordnung, die bei den Aufnahmen bei -55° verwandt wurde, zeigt

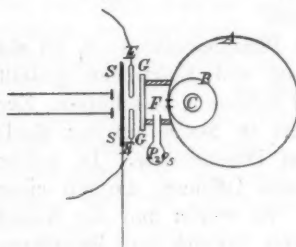


Fig. 3.

Fig. 3 schematisch. *A* ist ein zylindrisches Metallgefäß, das längs seiner Achse auf der dem Spektrographen zugewandten Seite einen schmalen, langen Ausschnitt von 5 mm Weite hat. Ein weites Quarzrohr *B* ist tangential so innen an das Gefäß *A* angekittet, daß der Längsausschnitt gerade durch das Quarzrohr verschlossen wird. Die obere Öffnung von *B* ist durch einen Kork verschlossen, der eine zentrale Bohrung besitzt; diese dient zur Aufnahme eines zweiten, dünnen Quarzrohres, welches das Präparat enthält. Der Raum zwischen *A* und *B*

wurde mit fester Kohlensäure ausgefüllt, derjenige zwischen *B* und *C* blieb mit Luft erfüllt. In der Höhe des Präparates, also ungefähr in halber Höhe des Zylinders *A* wurde vor den schmalen durch Quarz abgeschlossenen Spalt ein Korkrahmen aufgekittet, der wieder mit einem Quarzfenster verschlossen war. In das Korkgehäuse mündete seitlich eine kurze Glasröhre, die zu einem mit P_2O_5 gefüllten Kölbchen führte. Der Raum *I* zwischen dem Quarzfenster *G* und dem Spalt war also ständig mit trockener Luft erfüllt, so daß bei der starken Abkühlung sich ein schädlicher Beschlag nicht bilden konnte. Durch das tangential Anliegen von *B* an *A* wurde erreicht, daß der Abstand des Präparates vom Spektrographenspalt recht klein wurde. Das Luftbad zwischen *C* und *B* sorgte für eine recht gleichmäßige Temperatur des Phosphors, die öfters mit einem Thermoelement nachgeprüft wurde. Ca. 10 Minuten nach Einfüllen der festen Kohlensäure hatte der Phosphor eine konstante Temperatur; um feste Kohlensäure zu sparen, wurde das Quarzgefäß *C* mit dem Präparat durch kurzes Einbringen in feste Kohlensäure auf -55° gebracht.

Aufnahmen bei -180° .

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 4 wiedergegeben. *A* ist ein Dewargefäß aus Quarz (bezogen von der Firma Heraeus in Hanau), das bis zu $\frac{1}{3}$ Höhe mit flüssiger Luft gefüllt wurde. In die flüssige Luft taucht ein Quarzrohr *R*, das von einem Stativ gehalten wird. Der Zwischenraum zwischen *A* und *R* ist oben mit Watte verschlossen. In dem unteren Ende des Quarzrohres sitzt ein Kupferzylinder, der oben etwas verjüngt ist. Bis zum Anfang dieser Verjüngung steht die flüssige Luft und durch Nachgießen wurde diese Höhe erhalten. Der kleine Raum, der zwischen dem Kupferzylinder und dem Quarzrohr frei bleibt, wurde mit einer feinen Schicht des zu untersuchenden Phosphors gefüllt. Das Ganze wurde zuerst so weit in die flüssige Luft eingetaucht, daß auch das Präparat eintauchte, und dann das Rohr in die angegebene Stellung gebracht. Um einen

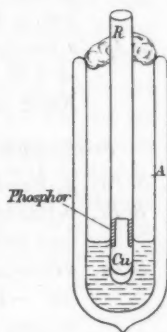


Fig. 4.

Beschlag der äußeren Wand des Quarzgefäßes zu verhindern, wurde bei dieser Versuchsanordnung ständig ein warmer, trockener Luftstrom gegen das Gefäß in der Höhe der Elektroden geblasen. Gelegentlich der Aufnahmen bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde auch die Absorption der ultravioletten Strahlen durch flüssige Luft untersucht, die anscheinend noch nicht bekannt ist. Zu diesem Zwecke wurde das ganze Dewargefäß von außen berührt und nur zwei gegenüberliegende schmale Spalte freigelassen, für den Durchtritt des Zinkfunkenlichtes; das Innere des Gefäßes wurde mit flüssiger Luft gefüllt. Es zeigte sich, daß eine Schicht flüssiger Luft von 25 mm Dicke alle Strahlen von 275μ abwärts absorbiert. Es war also bei den oben beschriebenen Versuchen nötig, daß der Phosphor selbst nicht in die flüssige Luft eintauchte.

- d) Zusammenstellung der Ergebnisse der Aufnahmen bei hohen und tiefen Temperaturen.

*Ca-Phosphore*¹⁾:

- CaPb*, ν -Bande, Maximum bei 366μ , tritt besonders in der Kälte scharf hervor, hat auch bei $+17^\circ$ noch Dauer, ist aber bereits bei $+110^\circ$ verschwunden.
CaBi, ν -Bande, Maximum bei 380μ , hat keine Dauer bei hohen und tiefen Temperaturen, die größte Intensität bei $+17^\circ$, bei $+200^\circ$ schon beinahe verschwunden.
CaAg, ν -Bande, Maximum bei ca. 350μ , hat nur Dauer bei $+17^\circ$, bei $+55^\circ$ schon verschwunden, ebenso in der Kälte nicht nachleuchtend.

Sr-Phosphore:

- SrPb*, β_3 -Bande, Maximum bei 381μ , hat Dauer bei $+17^\circ$.
SrBi, ν -Bande, Maximum bei 395μ , hat Dauer bei $+17^\circ$ und tiefen Temperaturen, keine bei hohen.
SrZn, ν -Bande, Maximum bei 390μ , tritt am deutlichsten bei -180° auf, hat aber auch bei $+17^\circ$ noch Dauer, ist bei 100° bereits verschwunden.

1) Die neugefundenen ultravioletten Banden sind mit ν bezeichnet. Bei *SrPb* ist die Bezeichnung der Herren Lenard und Klatt gewählt, die die Anfänge dieser Bande schon gesehen hatten.

SrAg, ν -Bande, Maximum bei $378 \mu\mu$, hat nur Dauer in der Kälte, bei -180° scharf hervortretend, bei $+17^\circ$ noch nachleuchtend, aber bei $+90^\circ$ verschwunden.

Bei den Ba-Phosphoren wurde keine ultraviolette Emission, weder bei hohen noch bei tiefen Temperaturen gefunden. Erwähnt werden muß jedoch, daß $\text{BaCuNa}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei den tiefen Temperaturen Emissionen zeigte, die immer mehr nach dem violetten Ende des Spektrums vorrücken und bei -180° bis $400 \mu\mu$ sich erstrecken, darüber hinaus aber nicht gehen. Vielleicht ist diese Emission identisch mit der β_4 -Bande, die die Herren Lenard und Klatt bei -45° in größter Intensität und Dauer beobachteten. Auffallend aber bleibt immerhin, daß diese Bande bei tieferen Temperaturen immer breiter wird, während sonst das Umgekehrte beobachtet wurde. Es konnten sich hier zwei Banden von geringer Intensität übereinander lagern, die nicht gut zu trennen sind.

4. Untersuchung bei Erregung mit Kathodenstrahlen.

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß Kathodenstrahlen phosphoreszenzfähige Körper zum Leuchten erregen und zwar in einem Maße, wie es selbst mit sehr starken Lichtquellen kaum möglich ist. Die Untersuchung der Erdalkaliphosphore bei Erregung mit Kathodenstrahlen war deshalb von Interesse, weil damit die Frage gelöst werden sollte, ob die Phosphore bei so starker Erregung eventuell ganz andere Banden im Ultraviolett aussenden werden; daß die ultraviolette Phosphoreszenz stärker werden würde, war zu erwarten. Um das Resultat gleich vorweg zu nehmen, so zeigten alle Phosphore eine bedeutend stärkere ultraviolette Emission, jedoch im wesentlichen dieselbe, die sie auch bei Erregung mit dem Lichte des Zinkfunken gezeigt hatten. Wie schon mitgeteilt, ist ein interessantes Resultat, daß die Ba-Phosphore nicht den geringsten photographischen Eindruck im Ultraviolett ergaben.

Da bei Einbringen der Phosphore in die Kathodenröhre selbst die Luft oder H_2S -Linien mitphotographiert worden wären, so wurde zur Erregung die Lenardsche Al-Fenster-*röhre* verwandt. Der Phosphor war in einer feinen Schicht

mittels Fett auf einer Glasplatte aufgetragen, die etwas gegen die Vertikale geneigt vor dem Spalt stand; die aus dem Fenster austretenden Strahlen fielen streifend auf das Präparat (vgl. Fig. 5). Auch bei dieser Anordnung wurde eine außerordentlich starke Erregung der Phosphore erzielt; es genügte zu einer Aufnahme 150 Entladungen.

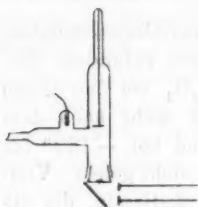


Fig. 5.

Da nun die Haltbarkeit einer gewöhnlichen Kathodenröhre mit Aluminiumfenster besonders bei unmittelbar hintereinanderfolgenden Entladungen eine recht beschränkte ist, so wurden bei

dieser Gelegenheit Versuche angestellt, die Röhre so zu konstruieren, daß zugleich mit einer großen Haltbarkeit des Fensters eine möglichst große Menge von Kathodenstrahlen austreten konnten. Wie dies erreicht wurde, ist an anderer Stelle¹⁾ mitgeteilt worden. Hier sei nur erwähnt, daß es mit der neuen Röhre gelang, ca. 50000 Entladungen hintereinander durch die Röhre gehen zu lassen, ohne daß die Dichtigkeit der Röhre wesentlich gelitten. Mit dieser Zahl der Entladungen scheint im Durchschnitt aber auch die Lebensdauer des Aluminiumblattes erreicht zu sein, denn bei einer noch wesentlich größeren Entladungsanzahl wird das Fenster bald undicht. Die hier beschriebenen Versuche wurden für alle Präparate zusammen mit demselben Fenster gemacht. — Die Kathodenröhre wurde mittels einer Gaedepumpe evakuiert, am Induktor wurde eine Funkenstrecke von 30 mm parallel geschaltet; die Entladungen wurden immer dann am günstigsten, wenn der Funke an der Parallelfunkenstrecke eben noch übersprang, bzw. wenn die Entladung eben zum ersten Male ganz durch die Röhre ging. Diese Einstellung des Vakuums konnte mit Hilfe der Gaedepumpe durch vorsichtiges Drehen ständig erhalten werden. Als Unterbrecher diente ein Foucaultscher Quecksilberunterbrecher, dessen Schwingungsdauer auf 0,8 Sek. eingestellt war. — Es war bei diesen Versuchen von Interesse, nicht nur das Nachleuchten der Phosphore zu photographieren,

1) W. E. Pauli, Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 133. 1910.

sondern auch die Emission festzulegen, die sie im Momente der Bestrahlung zeigten. Letztere wurde erhalten, indem man einfach die Entladungen direkt auf das Präparat wirken ließ; um die momentane Emission vom Nachleuchten zu trennen, wurde wieder das Funkenphosphoroskop eingeschaltet, so daß also jedesmal in dem Augenblick, in dem die Entladung erfolgte, der Schirm zwischen Präparat und Spalt sich befand.

Die so erhaltenen Resultate sind wieder in Form von Kurven zusammengestellt (vgl. Taf. VI, Figg. 2 u. 3). Man sieht, daß die Aufnahmen mit Phosphoroskop im wesentlichen dasselbe ergeben haben wie die bei Erregung und Zinkfunkenlicht. Dagegen zeigen manche Phosphore im Augenblick der Erregung eine weit ins Ultraviolett gehende Emission, die bei gewöhnlicher Erregung nicht vorhanden ist und die nur einen Bruchteil einer Sekunde andauert. Besonders auffallend ist diese Erscheinung bei CaCuK , hier geht die Emission im Ultraviolett bis Wellenlängen, wo bereits die Absorption der Luft und des Quarzes eintritt.

Zu erwähnen ist bei diesen Versuchen noch folgende Erscheinung: Manche Phosphore zeigten bei Erregung mit Kathodenstrahlen ein sichtbares Aufleuchten in einer Farbe, die sich oft ganz wesentlich von der unterschied, die bei Erregung mit Tageslicht zu beobachten ist. So leuchtete CaNiFl anstatt tiefrot gelborange, BaCuLi anstatt orange fast rein gelb, CaCuNa anstatt grünlich hellblau, CaPbKCl anstatt lavendelgrau blau. Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, daß durch die Kathodenstrahlen einzelne Banden bei der Erregung besonders bevorzugt werden.

5. Untersuchung bei Erregung mit Röntgenstrahlen.

Der Untersuchung bei Erregung mit Röntgenstrahlen wurde kein großes Gewicht beigelegt; es sollte durch diese Versuche nur der Nachweis erbracht werden, daß auch bei dieser Erregungsart keine neuen Banden auftreten. Es wurden im Ganzen nur drei Phosphore untersucht, CaBiNa , CaPbK , BaPbNa . Bei keinem dieser Präparate zeigte sich eine neue Bande. Die Versuche wurden allerdings nur mit einer Röhre

Klatt¹⁾ vermutet. Auch de Vissier²⁾ hält die Existenz ultraroter Phosphoreszenz für sicher und zwar aus dem Grunde, weil die Schwingungszahl zweier zusammengelagerter Elektronen nur halb so groß sei als die eines Elektrons; auf letztere Ansicht werde ich noch zurückkommen. — Es hat sich in der Tat ultrarote Phosphoreszenz nachweisen lassen und zwar ungefähr bis 915μ . Es war mir aber von vornherein nicht sicher, ob die nach der Methode der Herren Lenard und Klatt dargestellten Erdalkaliphosphore ultrarote Phosphoreszenz zeigen würden; besonders war es mir bei denjenigen Präparaten zweifelhaft, die eine helle und langsam abklingende Phosphoreszenz im sichtbaren Gebiet zeigen. Bekanntlich sind alle Emissionsbanden mehr oder weniger empfindlich gegen die auslöschende Wirkung³⁾ ultraroter Strahlen. Die Vermutung lag also nahe, daß solche Phosphore, die langsam abklingende, starke Banden zeigen, keine oder doch nur sehr schwache ultrarote Banden besitzen konnten. Eine starke ultrarote Phosphoreszenz hätte höchstwahrscheinlich diese Dauerbanden gar nicht zustande kommen lassen. Diese Vermutung hat sich denn auch weiterhin insofern bestätigt, als die helleuchtendsten Phosphore, wie z. B. CaBi , SrBi , BaCuLi , die außerdem ein langes Nachleuchten besitzen, keine ultrarote Phosphoreszenz zeigten, daß dagegen bei schnell abklingenden Banden, wie sie z. B. BaPbNa , SrMnNa und andere zeigen, auch ziemlich starke ultrarote Phosphoreszenz gefunden wurde.

1. Methode der Untersuchung.

Die Methode der Untersuchung war wieder die photographische. Mit dem Bolometer vorzugehen, war nicht ratsam bei den außerordentlich kleinen Energiebeträgen, die nach der spektralen Zerlegung noch in Betracht kamen; jedenfalls waren auf diesem Wege schwache Banden der Beobachtung entgangen. Bei der photographischen Methode hatte man wenigstens den

1) P. Lenard u. V. Klatt, l. c.

2) O. de Visser, *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*. 20. 1901.

3) Vgl. P. Lenard, Über Phosphoreszenz und über die Auslöschung der Phosphore durch Licht; auch A. Dahms, *Ann. d. Phys.* 13. 1904.

Vorteil langer Expositionsdauer. Aber auch diese Methode hat erhebliche Schwierigkeiten gemacht, bis sie zum Ziel führte. Ich will hier gleich noch eine dritte Methode erwähnen, die auch versucht, die aber später wieder verlassen wurde. Dieser Weg war, die ultraroten Banden durch ihre eigene auslöschende Wirkung an anderen Phosphoren, die auf die auslöschende Wirkung sehr empfindlich sind, nachzuweisen.

Ganz außerordentlich empfindlich gegen Ultrarot erwies sich nach Untersuchungen des Hrn. Lenard die α -Bande des Zinksulfids mit Spuren von Kupfer, bezogen von der Braunschweiger Chininfabrik. Es wurde auf eine in die Kassette des Spektrographen passende Glasplatte eine gleichmäßig verteilte, feinkörnige Schicht aufgetragen und diese zu starkem Leuchten erregt. Der zu untersuchende Phosphor kam wie bei allen Aufnahmen in eine kleine mit Quarz verschlossene Kapsel vor den Spalt des Spektrographen und wurde mittels Zinkfunken erregt. Das von ihm ausgestrahlte Licht fiel dann auf die erregte Platte in der Kassette, die so 5 Stunden exponiert wurde. Darauf wurde die Platte vorsichtig im Dunkeln herausgenommen; auf ihre „empfindliche“ Seite wurde eine photographische Platte gelegt und beide in einer geeigneten Vorrichtung (Blehdose mit Metallfeilicht) bis 100° erwärmt. Die phosphoreszierende Platte leuchtete dabei noch merklich auf und es hätte sich auf der über ihr liegenden photographischen Platte ein Bild des Phosphoreszenzspektrums beim Entwickeln nachweisen lassen müssen. Das war nun leider nicht der Fall, so daß diese Methode wieder verlassen werden und zur photographischen zurückgekehrt werden mußte.

Es handelte sich vor allem um das Auffinden eines geeigneten Sensibilisators für ultrarot. Da es wünschenswert war, einen möglichst weit ins Ultrarot reichenden Spektralbezirk untersuchen zu können, so habe ich zuerst das Burbanksche Verfahren benutzt, das auch H. Lehmann¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die ultraroten Spektren der Alkalimetalle verwandt hat. Die Herstellung dieser Platten bereitet mancherlei Schwierigkeiten und man ist selbst bei längerer

1) H. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 633. 1901.

Übung nicht immer sicher, ob die Platte gelungen ist. Von großem Einfluß ist die Art des Trocknens der Platten, wenn sie das Bad verlassen haben. Trotzdem ich das Burbank'sche Verfahren später verlassen mußte, wie noch zu beachten sein wird, ist eine kurze Mitteilung über meine Erfahrungen bei der Herstellung dieser Platten doch vielleicht angebracht, weil sie durch ihren großen Empfindlichkeitsbereich — ich habe ohne Schwierigkeit bis $1100\ \mu\mu$ photographiert — für viele Untersuchungen wertvoll sind. Zuerst versuchte ich, die Platten in einem Dunkelkasten mit konzentrierter Schwefelsäure zu trocknen. Die Resultate waren aber wenig befriedigend; die Platten wurden — ohne belichtet zu sein — im Entwickeln fast schwarz, im günstigsten Fall zeigten sich unregelmäßige Schleier. Durch Abkürzen der Trockenzeit in einem Trockenofen auf 2 Stunden wurden schon bessere Resultate erhalten. Ich bin danach aber noch zu kürzeren Trockenzeiten, zu $\frac{3}{4}$ Stunden übergegangen. Die Platten wurden nach gutem Abschleudern der Flüssigkeit in einen Exsikkator gestellt, der innerhalb 15 Min. evakuiert wurde. Es empfiehlt sich, in einzelnen Absätzen zu evakuieren; durch zu rasches Auspumpen wird die Gelatineschicht rau und es zeigen sich Schleier. Läßt man die Platte noch $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, so ist sie gebrauchsfertig. Im Exsikkator stand konzentrierte Schwefelsäure, die nicht durch P_2O_5 ersetzt werden darf; natürlich ist die Platte senkrecht zu stellen. Mit derartig hergestellten Platten habe ich das Spektrum des Nernstbrenners bis ca. $1100\ \mu\mu$ photographiert. Der Nachteil dieser Platten ist nur der, daß die Empfindlichkeit für den ultraroten Spektralbezirk nur klein ist, wie auch aus anderen Angaben hervorgeht, jedenfalls viel zu klein für derartig kleine Intensitäten, wie sie bei den selbst stark erregten Phosphoren in Frage kommen. Ein weiterer Nachteil dieser Platten war ihre kurze Haltbarkeit; nach zwei Tagen zeigen sich bereits Schleier, dadurch ist eine lange Expositionsdauer fast unmöglich gemacht. Es wurden mit derart sensibilisierten Platten viele Versuche gemacht, die aber alle negativ verliefen. Im allgemeinen wurde bis zu einer Expositionszeit von 25 Stunden gegangen; selbst bei einer 50 stündigen andauernden Exposition war keine ultrarote Phosphoreszenz nachzuweisen bei einem Präparat ($CaNiF_2$),

das sich hiernach als ziemlich stark ultrarot emittierend zeigte.

Nach diesen vergeblichen Versuchen bin ich dazu übergegangen, einen anderen Sensibilisator zu finden, der im Ultrarot eine größere Empfindlichkeit zeigt, wenn auch der Sensibilisationsbereich nicht so weit wie der des Burbankschen Verfahrens sein sollte. Es sind verschiedene Farbstoffe daraufhin untersucht worden, und schließlich habe ich in einem Farbstoff der Höchster Farbwerke ein für meine Versuche geeignetes Präparat gefunden. Dieser wird von der genannten Firma unter dem Namen Dicyanin in den Handel gebracht und zum Sensibilisieren für Rot empfohlen. Es zeigte sich, daß aber auch im Ultrarot die Empfindlichkeit noch recht groß ist, allerdings sensibilisiert Dicyanin nicht so weit wie der Burbanksche Sensibilisator; bei einer Belichtungsdauer von 15 Sek. reicht das prismatische Spektrum eines Nernstbrenners bis ca. 820μ , nach 10 Min. bis ca. 900μ und bei längerer Expositionszeit bis ca. 950μ ; weiter im Ultrarot sind die Platten aber nicht empfindlich, selbst nicht bei sehr langer Belichtung. Ein zweiter Vorteil dieser mit Dicyanin sensibilisierten Platten ist ihre bedeutend größere Haltbarkeit, die eine lange Expositionszeit ermöglichen; außerdem arbeiten diese Platten schleierfrei, so daß bei einiger Vorsicht bei der Herstellung glasklare Negative erhalten werden können. Da gefunden wurde, daß die Empfindlichkeit im Ultrarot auch hier etwas von der Trockenzeit abhängt und ein (kürzeres) rasches Trocknen günstig wirkt, so wurde im Exsikkator innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden in der schon angegebenen Weise getrocknet. Das Bad zum Sensibilisieren war so zusammengesetzt: 4 ccm Dicyaninlösung (0,1 g Dicyanin in 100 ccm Alkohol) in 200 ccm Wasser, 3 Tropfen AgNO_3 -Lösung. Eine Platte 9×12 cm wurde 3 Min. gebadet, dann 2 Min. gewässert, darauf getrocknet. Ich habe dann noch Platten hergestellt, die die guten Eigenschaften des Dicyanins und des Burbankschen Sensibilisators vereinigen. Die Zusammensetzung des Bades war: $1\frac{1}{2}$ ccm Cyaninlösung (nach Burbank), 4 ccm Dicyaninlösung, 200 ccm Wasser, einige Tropfen Silbernitratlösung. 4 Min. gebadet, kurz in Wasser gespült, getrocknet. Ein Hinzufügen von Ammoniak habe ich nicht als günstig finden können. Im

allgemeinen haben mir aber die mit Dicyanin hergestellten Platten genügt, da das Ende ihres Empfindlichkeitsbereichs nie von einer ultraroten Bande erreicht wurde.

Entwickelt wurde mit 10 proz. Rodinallösung, fixiert mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Die Versuchsanordnung war im übrigen dieselbe wie bei den Untersuchungen der ultravioletten Phosphoreszenz; anstatt des Cornuschen Prismas wurde ein hochbrechendes Flintglasprisma verwandt. Die Phosphore wurden mit Zinkfunken erregt und im allgemeinen 6 Stunden exponiert. Die Ausmessung der Banden und Bestimmung der Lage der Maxima ist im folgenden Abschnitt mitgeteilt.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß, ehe die alte Versuchsanordnung mit dem Zinkfunkenphosphoroskop endgültig benutzt wurde, vorher noch Versuche mit einer anderen Anordnung gemacht wurden. Da bei den ultraroten Aufnahmen sehr lange Expositionszeiten benutzt wurden, so schien mir das Funkenphosphoroskop zu diesem Zweck nicht am geeignetsten, denn es ist zu bedenken, daß die Zeit der Exposition verloren geht, während welcher der Schirm vor dem Spalt sich befindet. Ist die Amplitude des schwingenden Schirmes a ($= 10$ cm) die Schwingungsdauer T ($= 0,7$ Sek.), die mittlere Entfernung des Schirmrandes bei der Gleichgewichtslage vom Spalt $= x_1$ cm ($= 2,5$ cm), so hat man für die Geschwindigkeit des schwingenden Schirmes in der Entfernung x_1 von der Gleichgewichtslage:

$$\frac{dx}{dt} = -a \frac{\pi}{T} \sqrt{1 - \frac{x_1^2}{a^2}};$$

daraus berechnet sich die Geschwindigkeit des Schirmes für den Augenblick, wo er gerade anfängt, den Spalt zu bedecken zu 43,7 cm/sec. Nimmt man an, daß die Geschwindigkeit während der kurzen Zeit, wo der Schirm den Spalt verdeckt, gleich ist dem arithmetischen Mittel aus den Geschwindigkeiten in den Entfernungen x_1 und 0 von der Gleichgewichtslage, und ist die Breite des Schirmes gleich 5 cm, so ergibt sich, daß der Schirm bei einer vollen Schwingungsdauer ($= 0,7$ Sek.) während 0,22 Sek. den Spalt verdeckt. Man sieht

also, daß ungefähr $\frac{1}{3}$ der ganzen Expositionsdauer verloren geht. —

Ich habe mich deshalb bemüht, ein für diesen Zweck geeignetes Phosphoroskop zu konstruieren und möchte im folgenden nur das Prinzip mitteilen (Fig. 6): Auf einer kleinen zylindrischen Walze *A*, die um ihre Achse drehbar ist, ist der Phosphor ringförmig angebracht; die erregende Lichtquelle *S* befindet sich auf der entgegengesetzten Seite der Walze in bezug auf den Spalt des Spektrographen (oder das Auge des Beobachters). Durch verschieden schnelle Rotation oder dadurch, daß man *S* nicht gegenüber, sondern seitlich anbringt, kann man die Zeit sehr kurz machen, die vergeht zwischen der Erregung und dem Passieren des erregten Phosphors vor dem Spalt. Bei längeren Expositionen hat dieses Phosphoroskop den Vorteil, daß keine Zeit durch Zwischenschalten eines Schirmes verloren geht. Es erfordert aber eine Lichtquelle, die ihren Ort nicht verändert; ein Nernstbrenner war für meine Zwecke nicht geeignet, und da mir eine Hg-Quarzlampe nicht zur Verfügung stand, so bin ich wieder auf das Zinkfunkenphosphoroskop zurückgekommen. — Durch eine nachträgliche, mündlich Mitteilung des Hrn. Lenard erfuhr ich, daß das eben beschriebene Phosphoroskop bereits vor längerer Zeit von ihm selbst konstruiert und in einer ungarischen Zeitschrift¹⁾ veröffentlicht worden sei; es scheint aber nicht bekannt geworden zu sein.

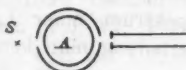


Fig. 6.

2. Ausmessung der Banden und Bestimmung der Lage des Maxima.

Zur Ausmessung der Banden wurde eine Dispersionskurve des Prismas im Rot und Ultrarot aufgenommen und dazu verwandt die Linienspektren von H, Zn, Na, Li, K, Cs. Das Ende der Banden wurde — wie bei der Ausmessung der ultravioletten Banden — durch einen feinen Punkt auf der Platte

1) Die Beschreibung des von Hrn. Lenard konstruierten Apparates findet sich in einer Veröffentlichung des Hrn. R. Klatt, vgl. R. Klatt, Mathem. es physikai Lapok, Heft 3 (März). 1901.

markiert und dessen Lage mit Hilfe des Komparators bestimmt. Die Bestimmung der Lage der Maxima war durch die ungleichmäßige Empfindlichkeit der sensibilisierten Platten für die verschiedenen Spektralbezirke sehr erschwert, es wurde nach folgender Weise verfahren. Auf die Platte wurde das Spektrum einer Lichtquelle photographiert, deren Energieverteilung man kennt; im vorliegenden Fall wurde die Heffnerlampe verwandt. Es wurde dann die Schwärzungskurve (photographische Schwärzung, Ordinate, Wellenlänge, Abszisse) nach Schätzung mit dem Auge gezeichnet und dann diese Kurve mit Hilfe der bekannten Energieverteilung der Heffnerlampe in eine „absolute Empfindlichkeitskurve“ umgerechnet. Mit ihrer Hilfe wurde dann die Schwärzungskurve für das Phosphoreszenzspektrum umgerechnet, so daß man also damit eine Kurve (Fig. 7) erhielt, welche die wirkliche spektrale Energieverteilung

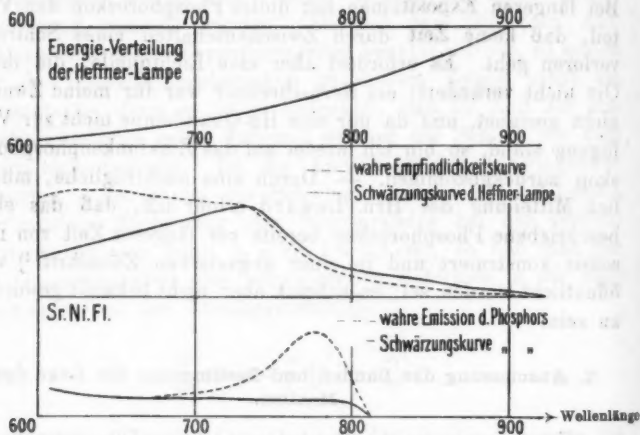


Fig. 7.

des vom Phosphor ausgesandten Lichtes darstellte. Als Beispiel diene die Kurve, die sich für SrNiF1 ergab. — Eine genauere Methode anzuwenden, z. B. das Photometer zu verwenden, war in vorliegendem Fall nicht zweckmäßig und deshalb liegt der Hauptfehler bei der Bestimmung der Lage der Maxima auch hier wieder in dem persönlichen Fehler des

Beobachters. Ich habe versucht, durch wiederholtes Zeichnen derselben Kurve diesen Fehler festzustellen und schätze ihn in manchen Fällen auf 20–30 $\mu\mu$, in anderen Fällen aber auch auf weniger.

Die Resultate der Untersuchung ultraroter Banden bei Zimmertemperatur sind in der beigegeführten Taf. VI, Fig. 4 graphisch dargestellt. Man sieht, daß eine weit ins Ultrarot gehende Phosphoreszenz eine recht seltene Erscheinung ist; die meisten Phosphore haben schon bei ca. 780 $\mu\mu$ keine nennenswerte Emission mehr. Schon aus den Untersuchungen der Herren Lenard und Klatt¹⁾ ist zu sehen, daß eine rote Phosphoreszenz verhältnismäßig selten ist, nur ein Phosphor zeigte tiefrotes Nachleuchten, CaNiFl. Die Häufigkeit des Auftretens der verschiedenen Banden nach ihrer spektralen Lage hat augenscheinlich ihr Maximum im Grün und nimmt nach dem ultravioletten und ultraroten Ende des Spektrums ab. —

Auffallend ist, daß den Ba-Phosphoren in bezug auf die ultraroten Banden durchaus keine bevorzugte Stellung zukommt, wie das etwa zu erwarten gewesen wäre und wie es sich in bezug auf die ultravioletten Banden bei den Ca-Phosphoren auch zeigte. Es wurde der Versuch gemacht, die gleiche momentane ultrarote Phosphoreszenz bei Erregung mit Kathodenstrahlen (analog der ultravioletten Emission) nachzuweisen. Diese Versuche ergaben, daß selbst bei stärkster Erregung keine neue ultrarote Emission hinzukommt.

Die schwache Phosphoreszenz von CaPb und SrCu im Rot und Ultrarot ist wohl nicht als eine neue Bande aufzufassen, sondern nur als Fortsetzung der etwas verwaschenen γ -Banden. Ihre photographische Festlegung kann als ein Beweis dafür dienen, daß das benutzte Verfahren empfindlich genug war, denn die γ -Banden sind nur sehr schwache Banden, die nur rudimentär vorkommen. Wenn man aus der photographischen Schwärzung des Vergleichsspektrums (Heffnerlampe) und des Phosphoreszenzspektrums unter Berücksichtigung der Expositionsdauer und der Spaltbreiten auf die Intensitäten der ultraroten Banden schließt, so zeigt sich, daß die Strah-

1) P. Lenard u. V. Klatt, l. c.

lung eines Phosphors ungefähr $\frac{1}{20000}$ der Heffnerlampe im Gebiet von 800—900 $\mu\mu$ ist.

3. Zinksulfide.

Die schon im ersten Teil der Arbeit erwähnten Zinksulfide der Braunschweiger Chininfabrik wurden auch auf ihre ultrarote Emission hin untersucht. Es ergab sich, daß $\text{ZnS} + \text{Cu}$, $\text{ZnS} + \text{Mn}$ keine besonderen ultraroten Banden besitzen, sondern nur die sehr schwache Emission der Erdalkaliphosphore in diesem Spektralgebiet zeigen, ihnen also auch hierin völlig ähnlich sind. Reines Zinksulfid ergab trotz 10 stündiger Exposition keine photographische Schwärzung im Rot und Ultrarot.

4. Aufnahmen bei hohen und tiefen Temperaturen.

Da die Aufnahmen ultraroter Banden mit großem Zeitverlust verbunden sind, so wurden nur einige bei hohen und tiefen Temperaturen gemacht. Dieselben hatten vor allem den Zweck, die gefundenen ultraroten Banden als wirklich gesonderte Banden nachzuweisen, ferner zu zeigen, daß sie nicht dieselben Temperatureigenschaften besitzen wie die sichtbaren Banden desselben Phosphors.

Die Versuchsanordnungen waren jedesmal dieselben wie die bei der Untersuchung der ultravioletten Emission; nur wurde bis zu einer Expositionsdauer von ca. 15 Stunden gegangen.

CaNiFl.

Die auffällige Erscheinung, daß die $\text{CaNi-}\alpha$ -Bande ein Bandenbereich von ca. 300 $\mu\mu$ besitzt (im Durchschnitt sind die sichtbaren Banden ca. 100—150 $\mu\mu$ breit), ließ vermuten, daß man es hier mit zwei übereinander gelagerten Banden zu tun hat; doch gelang es nicht, durch Aufnahmen bei $+50^\circ$, $+100^\circ$, -180° eine Trennung zu erzielen.

BaPbNa.

Die ultrarote Bande hat nur Dauer bei ca. $+18^\circ$. Bei hohen Temperaturen (Aufnahmen bei $+60^\circ$, $+100^\circ$) verschwindet sie, ebenso bei -180° .

SrMnNa.

Bei $+50^{\circ}$ hat die ultrarote Bande noch Dauer, verschwindet bei $+100^{\circ}$; bei -180° keine Dauer.

Von SrNiFl wurden keine Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen gemacht, da SrNiFl nur die eine ultrarote Bande zeigt.

Zusammenstellung.

In der folgenden Tabelle sind alle Emissionsbanden, sichtbare wie unsichtbare, zusammengestellt:

Ca-Phosphore.

Phosphor	Bande	λ Maximum $\mu\mu$	Zitat ¹⁾
CaCu	γ	620	Lenard 1909 (1904)
	α	515	" " "
	β	425	" " "
CaPb	α	540	" " "
	β	420	" " "
	ν	366	Pauli 1910
CaMn	α	600	Lenard 1909 (1904)
CaBi	α	445	" " "
	β	520	" " "
	ν	380	Pauli 1910
CaAg	ν	350	" "
CaNi	α	640	Lenard u. Klatt 1904
		780	Pauli 1910
CaSb	α	540	Lenard u. Klatt 1904
	β	460	" " " "
	ν	356	Pauli 1910

1) Die in Klammer beigefügte Jahreszahl 1904 soll andeuten, daß diese Bande bereits von den Herren Lenard und Klatt 1904 beobachtet worden ist, damals aber zum Teil anders bezeichnet wurden.

Sr-Phosphore.

Phosphor	Bande	λ Maximum $\mu\mu$	Zitat
SrCu	α	535	Lenard 1909 (1904)
	β	485	" " "
SrPb	α	540	Lenard 1909 (1910)
	β	450	" " "
	β_1	410	Lenard u. Klatt 1904
	β_2	381	Pauli 1910
SrMn	α	555	Lenard 1909 (1904)
	β_1	605	Lenard u. Klatt 1904
	ϱ	810	Pauli 1910
SrBi	α	470	Lenard 1909 (1904)
	ν	395	Pauli 1910
SrZn	α	550	Lenard 1909 (1904)
	β	420	" " "
	ν	390	Pauli 1910
	δ	495	Lenard 1909 (1904)
SrAg	α	570	" " "
	β	420	" " "
	ν	378	Pauli 1910
SrNi	ϱ	790	" "

Ba-Phosphore.

BaCu	α	600	Lenard 1909 (1904)
		650	Pauli 1910
	β	555	Lenard 1909 (1904)
BaPb	α	580	" " "
	β	550	" " "
	β_2	450	Lenard u. Klatt 1904
	ϱ	795	Pauli 1910
BaBi	α	540	Lenard 1909 (1904)
	β	600	" " "
	β_4	470	Lenard u. Klatt 1904

Zinksulfide.

ZnCu	α	515	Lenard 1909 (1904)
	γ	560	" " "
ZnMn	α	580	" " "

IV. Einiges über Herstellung von Phosphoren.

Im Nachfolgenden habe ich meine Erfahrungen zusammengestellt, die das Resultat von einigen hundert Präparationsversuchen sind; sie können als eine Ergänzung der Präparationsvorschriften der Herren Lenard und Klatt¹⁾ gelten. In einer Tabelle (p. 768—769) sind die verschiedenen Einflüsse auf das Hervorbringen einzelner Banden in den Phosphoren zusammengestellt.

Es wurde schon erwähnt, daß es gelang, einen Phosphor zu präparieren, der nur ultraviolettes Licht aussendet, abgesehen von dem geringen sichtbaren Leuchten, das die nie zu vermeidende Kupferverunreinigung bei allen Phosphoren verursacht. Es ist dies ein CaAgK-Phosphor von der Zusammensetzung:

2 g Sulfid; 0,0002 g Ag; 0,1 g K_2SO_4 .

20 Minuten geglüht.

Das Maximum der ziemlich starken ultravioletten Bande liegt bei ca. $350 \mu\mu$.

In einem Falle gelang es auch, einen Phosphor auf eine ultrarote Bande hin zu präparieren, nämlich SrNiFl. Es wurde ferner versucht, die analogen ultraroten Banden von SrMnNa in BaS und die von CaNi und SrNi in BaS durch verschiedenes Präparieren hervorzubringen; beide Versuche mißlingen trotz zahlreicher, voneinander verschiedener Präparationen. Man muß allerdings die Schwierigkeit und Umständlichkeit bedenken, mit denen die Prüfung eines solchen frischpräparierten Phosphors verbunden ist; erst nach einer spektrographischen Untersuchung von ca. 7 Stunden zeigte es sich, ob der Phosphor gelungen war. Der erwähnte SrNi-Phosphor hatte die Zusammensetzung:

3 g Sulfid; 0,07 g $CaFl_2$; 0,07 g K_2SO_4 ; 0,00006 g Ni.

30 Minuten geglüht.

Das Maximum der Bande liegt bei ca. $790 \mu\mu$; die Bande selbst konnte ich nie zu großer Intensität bekommen.

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 639. 1904.

Phosphor	Bezeichnung Ann. 1904	Bande	Farbe	Beeinflussung durch			Glühtemper. (beste)	Sonstige Bemerkungen
				Zusatzmenge (beste)	Metallmenge (beste)	Glühdauer (beste)		
CaCaKCl . .	Tab. Ia Nr. 18	β	laven- delgrau	auf 2 g Sulfid 0,15 g KCl	0,0013 g Cu	15 Minuten	helle Rotglut	—
CaBaNa . .	Tab. Ic Nr. 7	β	grün	—	—	15 Minuten	höchste Tempe- ratur des Hempelofens	verschwindet bei gering. Ver- unreinigung des Phosphors; empfindlich ge- gen nicht gutge- glühtes CaCO_3
CaNiFl . .	Tab. Id Nr. 6	α	rot	—	—	25 "	helle Rotglut	—
		γ_1	grün	—	—	ca. 30 Minuten, zu langes Glühen schadet	höchste Tempe- ratur des Hempelofens tritt bei sehr starkem und schwachem Glühen auf	—
CaMn . .	—	α	gelb	auf 2 g Sulfid: 0,2 g CaF_2 , 0,2 g Na_2SO_4 , 0,2 g Li_2SO_4 , 0,8 g $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ Intensität Frische	—	15 Minuten	ziemlich hohe Temperatur	empfindlich gegen nicht gut geglühtes CaCO_3
CaPbKCl . .	Tab. Ib Nr. 11	β_2	violett	auf 2 g Sulfid 0,22 g KCl	0,0017 g Pb	25 Minuten	helle Rotglut	im Tiegel er- kalten lassen; Phosphor ver- färbt sonst

CaPbK₂SO₄ . .

Tab. Ib

 α_2

grün

auf 8 g Sulfid

20 Minuten

kalten lassen; Phosphor ver- dunstet	0,22 g KCl	Tab. I b Nr. 6	α_1	grün	—	auf 3 g Sulfid 0,0005 g Pb	20 Minuten	hellste Rotglut	im Tiegel er- kalten lassen
$\text{CaPbK}_2\text{SO}_4$	Tab. I b Nr. 6	α	gr- gelb	—	—	—	15 Minuten	—	α -Bande sehr empfindlich ge- gen Tempe- ratur; beste noch nicht ge- nau feststellbar
SrMnNa	Tab. I b Nr. 1	β_1	rot	—	tritt am besten hervor, wenn dreifache Metallmenge genommen wird	—	10 Minuten ge- glüht, zerrieben und noch 10 Mi- nuten geglüht	helle Rotglut gut, zu hohe Temperatur schadet	—
$\text{SrCuK}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$	Tab. I b Nr. 12	β_2	blau	auf 3 g Sulfid 0,12 g $\text{K}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$	0,00018 g Cu	15 Minuten	ziemlich hohe Temperatur er- forderlich	—	—
$\text{BaCuNa}_2\text{S}_4\text{O}_8$	Tab. I b Nr. 2	β_4	blau	auf 3 g Sulfid 0,1 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$	0,00024 g Cu	60 Minuten	hohe Temper.	—	—
SrCuCaFl_2	Tab. I g Nr. 19	α	g-grün	auf 3 g Sulfid 0,11 g CaFl_2	0,00017 g Cu	langes Glühen läßt α -Bande gut hervor- treten, ca. 50 Minuten kürzeres Glühen besser	—	—	—
CaCu $(\text{CaFl}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4)$	Tab. I a Nr. 11	γ	orange	0,05 g Li_2SO_4 + 0,05 g CaFl_2 auf 3 g Sulfid	0,0013 g Cu	60 Minuten	—	—	—

Ganz allgemein kann bezüglich der Glühtemperatur und Glühdauer gesagt werden: Im Durchschnitt erhöht bei fast allen Sr-Phosphoren eine lange Glühzeit und hohe Temperatur die Intensität der Banden (auffällig bei SrBiNa). Bei den Ba-Phosphoren ist ein zu starkes Glühen sehr von Nachteil, die Glühdauer von geringerem Einfluß. Die Ca-Phosphore stehen in der Mitte; hier wird durch hohe Temperatur aber auch meist eine größere Intensität der Banden erreicht, besonders auffallend bei CaMnNa.

Auffallend ist weiter die große Empfindlichkeit von BaBiK gegen sehr geringe Mengen von Chlor¹⁾, die ich bei keinem Phosphor in gleichem Maße wiederfand. Ein BaBiK-Phosphor konnte nur zur halben Intensität gebracht werden, weil die Bi-Lösung einige Tropfen HCl enthielt; von der ganzen Lösung (ca. 20 ccm) kommt 1 Tropfen für 3 g Sulfid zur Verwendung.

Bei den Ca-Phosphoren ist es meist von großem Einfluß, ob CaCO_3 gut zu CaO geglüht hat, wie auch aus der Tabelle (p. 768—769) hervorgeht.

Es wurde festgestellt, daß es für das Auftreten einer Bande zwei Glühtemperaturen geben kann, bei denen sie zu guter Intensität entwickelt werden. So war bei $\text{SrCuK}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ nach kurzem Glühen (ca. 5 Minuten) nur die α -Bande (grün) entwickelt; nach längerem stärkeren Glühen verschwand dieselbe fast völlig, dagegen trat die blaue β -Bande stark hervor; wurde der Phosphor bei sehr hoher Temperatur weiter noch ca. 30 Minuten geglüht, so trat die blaue Bande zurück und die α -Bande wurde wieder vorherrschend.

Bei der Präparation von Ca-Phosphoren wurde auch versucht, den Zusatz durch ein anderes Erdalkalisulfid zu ersetzen. Ich bin hier zu keinen genügend abgeschlossenen Resultaten gelangt; nur ein Versuch sei mitgeteilt, den ich mit CaCuLi angestellt habe. Wird diesem Phosphor vor dem Glühen eine Spur SrS zugesetzt, so erhält man nach Glühen ein fast rein weiß leuchtendes Präparat. Die Masse ist nicht völlig homogen leuchtend, sondern der Gesamteindruck weißlich wird hervorgebracht durch das verschiedene Leuchten der kleinen Stückchen, nämlich bläulichweiß und hellrosa. Es

1) Vgl. auch Lenard u. Klatt, Wied. Ann. 39. 1889.

könnte sein, daß das hellrosa Leuchten dadurch bedingt wird, daß die $\text{CaCu}\gamma$ -Banden (Hitzebanden), hier Dauer bekommen hat. Ich habe dies nicht weiter verfolgt. Setzt man anstatt einer Spur (SrS) mehr SrS zu, z. B. 0,05 g, so verschwindet die weißliche Phosphoreszenz und man erhält ein Präparat, welches das gewöhnliche Nachleuchten von CaCuLi zeigt.

V. Theoretische Betrachtungen.

Den nachfolgenden theoretischen Betrachtungen liegt die heute wohl allgemein angenommene Ansicht zugrunde, daß die Erscheinung der Phosphoreszenz im wesentlichen eine lichtelektrische ist. Ein Leuchten findet dann statt, wenn die durch Erregung mittels Lichtes geeigneter Wellenlänge aus dem Metallatom ausgeworfenen Elektronen zu diesem wieder zurückkehren.¹⁾ Diese Vorstellung ist von Hrn. Lenard²⁾ neuerdings dahin verfeinert worden, daß er lichtelektrische Elektronen und Emissionselektronen unterscheidet; nur die ersteren sind fähig, durch ihre Resonanzschwingungen aus dem Metallatom auszutreten; den Schwingungen der Emissionselektronen ist dagegen das emittierte Licht, d. h. die Phosphoreszenzbanden zuzuschreiben. Der Sitz der Energie, das Leuchtzentrum, ist also das Metallatom, das in ein Dielektrikum eingebettet ist. Die auffällige Verschiebung der Banden beim Übergang von CaS zu SrS und BaS nach dem roten Ende des Spektrums zu wird sehr glücklich erklärt³⁾, indem man das Metallatom als elektrischen Oszillator ansieht, der sich in einem Dielektrikum befindet; es wird dann die Schwingungsdauer des Oszillators proportional der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante des Mediums sein, nach der Gleichung

$$T = \pi \sqrt{L \cdot C},$$

wo T die Schwingungsdauer, L die Selbstinduktion, C die Kapazität bedeuten.

Daraus folgt weiter, daß $\lambda/\sqrt{D} = \text{konst.}$ sein muß, wo λ die Wellenlänge des Maximums analoger Banden und D die

1) Vgl. P. Lenard u. Klatt, Ann. d. Phys. 15. p. 672. 1904.

2) P. Lenard, Heidelberger Akad. d. Wiss. 1909.

3) Vgl. P. Lenard, Verhandl. d. naturhistor. Vereins zu Heidelberg 1909 und B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909.

Dielektrizitätskonstante des betreffenden Sulfides ist. Diese Gesetzmäßigkeit hat sich für viele Banden im sichtbaren Gebiet in überraschender Weise bestätigt¹⁾, und es wird später noch gezeigt werden, daß auch die gefundenen unsichtbaren Banden fast alle dieser Beziehung genügen.

Jedem Phosphor kommen bekanntlich mehrere Banden zu (ca. 3—4); das Auftreten dieser verschiedenen Banden erklärt Hr. Lenard durch die verschiedene Valenzzahl, mit denen das Metallatom an das Schwefelatom gebunden sein kann. Nach dieser Vorstellung müßte also zu jedem Zentrum je eine Bande gehören oder: würde man finden, daß ein Zentrum zwei oder mehrere Banden emittieren kann, so wäre jene Vorstellung unhaltbar. Diese Entscheidung könnte nur die Kenntnis aller von einem Phosphor ausgesandten Banden bringen. Die Temperatureigenschaften der Banden geben uns einen Aufschluß darüber, ob den verschiedenen Banden ein gemeinsamer Ursprung zukommt. Würden zwei Banden dieselben Temperatureigenschaften haben, so wäre zu schließen, daß es dasselbe Zentrum ist, das sie emittiert. Vergleicht man die Temperatureigenschaften der neu gefundenen ultravioletten und ultraroten Banden mit den schon bekannten Temperatureigenschaften der sichtbaren Banden, so läßt sich nirgends eine gleiche Abhängigkeit zweier Banden desselben Phosphors von der Temperatur finden. Dadurch gewinnt die oben erwähnte Ansicht des Hrn. Lenard eine wichtige Stütze. Danach muß uns die Zahl der Banden eines Phosphors direkt ein Maß für die Valenzzahl sein, die das betreffende Metall in dem Phosphor hat. So erklärt sich auch die ziemlich geringe Zahl von Banden, die durchweg allen Phosphoren zukommt. Die Untersuchung der ultravioletten und ultraroten Banden hat das Resultat geliefert, daß im ganzen kein Phosphor mehr als vier Banden zeigt, d. h. kein Metallatom kann im Phosphor mehr als vier Valenzen haben. — Wir müssen annehmen, daß den verschiedenen Zentren in demselben Phosphor eine verschiedene Stabilität zukommt²⁾, denn manche Banden konnten nie zu großer Intensität trotz aller Präparations-

1) P. Lenard, Verhandl. d. naturhistor. Vereins zu Heidelberg 1909; Heidelberger Akad. d. Wiss. 1909.

2) Vgl. P. Lenard, Heidelberger Akad. d. Wiss. p. 25. 1909.

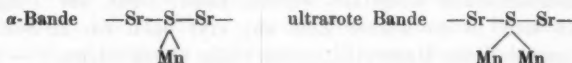
versuche gebracht werden. Weiterhin müssen wir schließen, daß nach Verlust einer gewissen Zahl von Quanten, das Metallatom unter normalen Umständen keine weiteren Quanten, mehr aussenden kann. Die Versuche bei Erregung mit Kathodenstrahlen zeigen uns, daß nur bei ganz enormer Erschütterung der Zentren eine momentane, stark ultraviolette Phosphoreszenz hinzukommt, die aber sofort wieder verschwindet, sowie die Entladung der Kathodenröhre erfolgt ist. Der Unterbrecher war bei diesen Versuchen so eingestellt, daß der Spalt nach $\frac{1}{15}$ Sek. von dem Schirm wieder frei war; innerhalb dieser Zeit hat sich der „normale Zustand“ im Phosphor wieder ausgebildet und es erfolgt nur noch die Emission der gewöhnlichen Banden. Ich glaube nicht, daß diese sehr kurzweilige, fast momentane Phosphoreszenz als Momentanprozeß aufgefaßt werden kann, denn der Vorgang spielt sich in zu kurzer Zeit ab; erst nach ca. 20 Sek. ist der gewöhnliche Momentanprozeß völlig abgeklungen.¹⁾ — Nun findet Hr. Lenard²⁾ in seiner neuesten Arbeit, daß außerdem Momentan- und Dauerprozeß als dritter Summand der Ultraviolettprozeß bei der Erregung eines Phosphors hinzukommt; er findet weiter, daß der Ultraviolettprozeß um so rascher an- und abklingt, je kürzer die erregende Wellenlänge ist, und er vermutet, daß bei diesem Vorgang nicht nur die Metallatome, sondern auch die übrigen Atome der Zentren im Phosphor Elektronen durch das Auftreffen des ultravioletten Lichtes entsenden, die nun ihrerseits bei genügender Geschwindigkeit Elektronen aus dem Metallatom (durch sekundäre Kathodenstrahlung) entweichen lassen. Bei meinen Versuchen tritt an Stelle des ultravioletten Lichtes der von außen kommende Kathodenstrahl; da die von mir beobachteten Erscheinungen über den fraglichen Prozeß im übrigen völlig mit den von Hrn. Lenard gemachten übereinstimmen, so ist wohl der beobachtete Prozeß identisch mit dem Ultraviolettprozeß des Hrn. Lenard.

Die vorhin erwähnte Vorstellung von der verschiedenen Valenzzahl des Metalls und der daraus resultierenden Banden-

1) Vgl. P. Lenard, *Heidelberger Akad. d. Wiss.* p. 32. 1909.

2) P. Lenard, *l. c.* p. 7.

zahl im Phosphor stimmt noch mit einem anderen Resultat vorliegender Arbeit überein. Es war gefunden worden, daß die ultrarote Bande in SrMnNa nur bei hohem Metallgehalt des Phosphors sich gut ausbildet und zwar dann auf Kosten der sichtbaren α -Bande. Dies würde also heißen: Bei normalem Metallgehalt bildet sich die α -Bande aus, in den Zentren besitzt das Mangan eine ziemlich hohe Valenzzahl; bei einer größeren Zahl von Metallatomen ändern sich die Zentren, indem mehr Manganatome bei geringerer Valenzzahl an das S-Atom sich anlagern, so daß die grüne Bande zurücktritt. Dazu kommt natürlich die gegenseitige, d. h. auslöschende Wirkung, welche die Zentren der ultraroten Bande auf die noch vorhandenen α -Zentren ausüben. Die Bilder der zwei Arten von Zentren wären daher folgende:



Dieser Erklärung der Entstehung ultraroter Banden steht die Ansicht des Hrn. de Visser¹⁾ gegenüber, der die Möglichkeit des Vorkommens ultraroter Phosphoreszenzbanden darin sieht, daß sich zwei Quanten beim Austreten aus dem Metallatom zusammenlagern und gemeinsam mit halber Schwingungszahl zum Metallatom unter Leuchterscheinung zurückkehren. Vor allem ist nicht einzusehen, warum zwei Quanten sich zusammenlagern sollen, da sie mit ihrer gleichnamigen Elektrizität dazu keine Veranlassung haben. Dann aber widerspricht die Lage der gefundenen Maxima der ultraroten Banden auch dieser Auffassung. Es müßten nach Hrn. de Visser immer wenigstens annähernd die doppelten Wellenlängen sichtbarer Banden für die zugehörigen ultraroten Banden gefunden werden; schon die verhältnismäßig seltene Erscheinung der ultraroten Phosphoreszenz spricht dagegen. Eine Zusammenstellung der gefundenen Wellenlängen der Maxima ultraroter Banden und der nach Hrn. de Vissers Ansicht berechneten zeigt, daß gar keine Übereinstimmung zwischen beiden besteht.

1) de Visser, l. c.

Phosphor	Wellenlänge des Maximums	
	beobachtet	berechnet
CaNiFl	770 $\mu\mu$	880 $\mu\mu$
BaPbNa	800	1100
SrMnNa	820	1100

Es wurde schon im Anfang erwähnt, daß die Verschiebung der Banden nach dem roten Ende des Spektrums hin in den Sulfiden CaS, SrS, BaS durch den Einfluß des Dielektrikums auf den Oszillator (Metallatom) erklärt worden war; die Richtigkeit dieser Anschauung wurde schon bei der Betrachtung und Zusammenstellung der sichtbaren Banden in überzeugender Weise bestätigt.¹⁾ Denn wenn man die Wellenlänge der Maxima analoger Banden in den drei Sulfiden durch die Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten des Sulfides dividiert, so erhält man eine nahezu konstante Zahl. Auch die gefundenen ultravioletten und ultraroten Banden gehorchen alle dieser Gesetzmäßigkeit. In der folgenden Tabelle sind die neugefundenen unsichtbaren Banden und die berechneten Werte von λ/\sqrt{D} (λ = Wellenlänge des Maximums, D = Dielektrizitätskonstante des Sulfides) zusammengestellt:

Phosphor	Wellenlänge des Bandenmaximums	λ/\sqrt{D}
CaPb	366 $\mu\mu$	{ 128,9
SrPb	381	{ 130,0
CaAg	350	{ 123,2
SrAg	378	{ 129,9
CaBi	380	{ 133,8
SrBi	395	{ 135,7
CaNi	775	{ 272,9
SrNi	790	{ 271,4
CaPb	600	{ 246,4
BaPb	795	{ 244,0

1) P. Lenard, Heidelberger Akad. d. Wiss. p. 16. 1909

Die Tabelle ist leider insofern unvollständig, als die anlogenen Banden im Ultraviolett nirgends bei den Bariumphosphoren gefunden wurden, also z. B. bei BaPb, BaBi, BaAg. Der Grund dafür kann zum Teil darin liegen, daß die richtigen Präparationsbedingungen für diese Banden nicht gefunden werden konnten. Andererseits weisen die Versuche mit Kathodenstrahlen, d. h. die merkwürdige Tatsache, daß die Ba-Phosphore selbst bei intensivster Erregung nicht fähig sind, ultraviolette Banden auszusenden, daraufhin, daß der oben genannten Erscheinung noch eine andere, bis jetzt unbekannte Tatsache zugrunde liegt.

Schließlich sei der gegenseitigen Beeinflussung unsichtbarer und sichtbarer Banden in demselben Phosphor noch gedacht. Beiden Wellenlängengebieten unsichtbarer Banden, den ultravioletten und ultraroten, kommt je eine spezifische Wirkung zu; nämlich ersteren eine starke erregende, letzteren eine auslöschende Wirkung auf Phosphoreszenzbanden. Es ist deshalb ganz selbstverständlich, daß ein im sichtbaren Gebiet leuchtender Phosphor wesentlich in seiner Emission von dem Bestehen einer ultravioletten oder ultraroten Bande beeinflusst wird.

Bezüglich der ultravioletten Banden ist folgendes zu sagen: Schon beim aufmerksamen Beobachten des Abklingens mancher hell leuchtender Phosphore ist es auffällig, daß da, wo viele kleine Stückchen zusammenstoßen, ein weit helleres und auch mehr dauerndes Leuchten zu beobachten ist, als bei solchen Stückchen, die mehr allein liegen. Diese Erscheinung ist besonders gut bei einem SrBiNa-Phosphor zu beobachten. Man vermutet, daß SrBiNa auch eine ultraviolette Dauerbande besitzt, deren spektrale Lage in das Gebiet eines Erregungsmaximus der sichtbaren (α)-Bande fällt, die also von der ultravioletten Bande erregt werden kann. Vergleicht man die Lage der neugefundenen ultravioletten Bande mit der von Hrn. Lenard gefundenen Erregungsverteilung der α -Bande, so sieht man, daß die ultraviolette Bande und das α -Maximum tatsächlich ineinander übergreifen (vgl. Taf. VI, Fig. 5).

Nun ist allerdings ein Teil dieses helleren Leuchtens auf Reflexion an den Phosphorstückchen zurückzuführen, da das Nachleuchten aber im ganzen dort auch länger anhält, so ist

die Erscheinung nicht ganz durch Reflexion zu erklären. Es wird sicher ein Teil der eingefallenen Energie, die zur Erregung der ultravioletten Bande gedient hat, bei der Verausgabung von neuem aufgespeichert in α - d Zentren. Man kann allerdings einwerfen, daß ja auf der ganzen Phosphorfläche überall in der obersten Schicht (die nur in Betracht kommt) solche Zentren der ultravioletten Bande verteilt sind. Doch werden diese Zentren da, wo sie sich auch nach außen (also durch die sehr dünne Luftschicht bis zum nächsten Phosphorstückchen) geltend machen können, mehr Einfluß haben als da, wo sie das nicht können. Natürlich können ultraviolette Banden nur da von Einfluß auf eine sichtbare Bande desselben Phosphors sein, wo sie ganz oder zum Teil in das Erregungsgebiet der sichtbaren Bande fallen, und in diesem Falle müssen sie (vorausgesetzt, daß sie Dauerbanden sind) ein langsameres Abklingen der sichtbaren Bande hervorrufen.

Den entgegengesetzten Einfluß auf sichtbare Banden werden etwa vorhandene ultrarote Banden haben. Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, daß alle Phosphore von großer Intensität und langem Nachleuchten keine ultrarote Emission zeigten.

Typische Beispiele hierfür sind:



Nach Hrn. Lenards Beobachtungen sind alle sichtbaren Banden der Erdalkaliphosphore mehr oder weniger empfindlich gegen die auslöschende Wirkung des Ultrarot. Die rasch abklingenden Phosphore



haben denn auch ziemlich starke ultrarote Emission gezeigt. — Die Einwirkung ultraroter Banden auf sichtbare desselben Phosphors wird sich also so äußern: Sofort nach Belichtung helles Nachleuchten und darauf sehr rasches Abklingen der Bande. Das erste helle Nachleuchten ist auch bei allen solchen Phosphoren gut zu beobachten und durchaus ähnlich dem starken Aufleuchten eines flächenhaft ausgebreiteten, vorher erregten Phosphors beim Auftreffen von Ultrarot und nachfolgender Dunkelheit.

Mit Hilfe der Kenntnis der ultravioletten und ultraroten Emission der Erdalkaliphosphore wird es möglich sein, das Abklingen einzelner Banden möglichst frei von allen Störungen zu studieren. Die ersten quantitativen Messungen Becquerels¹⁾ über das Abklingen der Phosphoreszenz konnten deshalb nicht zu einem Resultate führen, weil Becquerel die gesamte Emission, also verschiedene Banden von verschiedenen Eigenschaften beobachtete. Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber diesen Messungen bedeuten die Untersuchungen des Hrn. Werner²⁾, der das Gesetz des An- und Abklingens getrennter Phosphoreszenzbanden untersuchte. Man wird aber nur reine Versuche anstellen können, wenn man auch die unsichtbare Phosphoreszenz berücksichtigt; denn untersucht man eine sichtbare Bande, die von einer etwa vorhandenen unsichtbaren beeinflusst wird, so werden indirekt dort zwei oder mehrere Banden beobachtet. Am günstigsten für derartige Untersuchungen scheinen nur die CaCu-Phosphore zu sein; bei Zimmertemperatur ist nur die grüne α -Bande und die blaue β -Bande vorhanden. Durch geeigneten Zusatz läßt sich leicht eine von ihnen zu geeigneter Intensität entwickeln.

VI. Zusammenfassung.

Die Resultate vorliegender Untersuchung seien kurz zusammengefaßt:

I. Es sind die ultravioletten Banden einer größeren Anzahl von Phosphoren im Anschluß an die Arbeiten der Herren Lenard und Klatt photographisch ermittelt worden.

II. Es ist festgestellt worden, daß die Erdalkaliphosphore im ultravioletten Spektralgebiet bei Erregung mit Röntgen- und Kathodenstrahlen keine andere Emission zeigen, als die bei Zinkfunken-erregung. Bei manchen Erdalkaliphosphoren zeigte sich als neue Erscheinung bei Erregung mit Kathodenstrahlen eine weit ins Ultraviolett gehende momentane Phosphoreszenz.

1) E. Becquerel, *La Lumière* 1. p. 285.

2) A. Werner, *Quantitative Messungen über das An- und Abklingen getrennter Phosphoreszenzbanden*. Diss. Kiel 1907.

III. Es sind die Temperatureigenschaften der gefundenen ultravioletten Banden festgestellt worden; dabei wurde die Absorption ultravioletter Strahlen durch flüssige Luft untersucht.

IV. Ultrarote Phosphoreszenz wurde mit Hilfe geeignet sensibilisierter Platten zum ersten Male nachgewiesen.

V. Die Temperatureigenschaften der meisten gefundenen ultraroten Banden wurden untersucht.

VI. Es sind neue Ergebnisse über Herstellung von Phosphoren mitgeteilt.

VII. In den theoretischen Betrachtungen sind die Ergebnisse mit den neuesten Anschauungen über das Wesen der Phosphoreszenz verglichen und in gutem Einklang gefunden worden. Es ist auf die Beeinflussung der sichtbaren Phosphoreszenz durch unsichtbare Banden in demselben Präparat hingewiesen worden.

Hrn. Geheimrat Lenard bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und sein freundliches Interesse an derselben zu dauerndem Danke verpflichtet.

(Eingegangen 1. Februar 1911.)

**5. Dispersion und Absorption
in Chrom und Mangan für das sichtbare und
ultraviolette Spektrum;
von Vsévolod Fréedericksz.**

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen über die Dispersion und Absorption an Metallen, besonders im Ultravioletten, die von den Herren R. Minor und W. Meier in dem Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt sind. Diese Arbeit war mir von Hrn. Prof. Voigt vorgeschlagen als ein Beitrag zu der systematischen Erforschung der optischen Konstanten der Metalle, die derselbe betreibt.

Die Methode, die zu unseren Untersuchungen diene, ist von Prof. Voigt¹⁾ angegeben und von den Herren R. Minor²⁾ und W. Meier³⁾ noch etwas ausgearbeitet worden. Da dieselbe von den genannten Herren beschrieben ist, so werde ich nur ein allgemeines Schema des Beobachtungsapparates angeben und bemerke dazu, daß mein Verfahren identisch mit demjenigen von Hrn. Meier ist.

Ein Monochromator, der mit Quarzlinsen und Quarzprismen versehen ist, gibt eine Strahlung, deren Wellenlänge von 2500 Å.-E. bis 6700 Å.-E. variiert werden kann. Dieses Licht wird durch einen Nicol linear und unter einem Winkel von 45° gegen die Einfallsebene polarisiert. Dann wird es an dem zu untersuchenden Metallspiegel reflektiert und dadurch elliptisch polarisiert; zum Analysieren dient ein Quarzkeilsystem nach Prof. W. Voigt, verbunden mit einem Nicol. Das Quarzkeilsystem besteht aus zwei Keilpaaren: das erste spielt die Rolle eines Kompensators, das zweite, dessen Keilkante senkrecht zu der Keilkante des ersten steht, ist ein drehender

1) W. Voigt, *Physik. Zeitschr.* **2**, p. 303. 1901.

2) R. Minor, *Diss. Göttingen* 1902; *Ann. d. Phys.* **10**, p. 581. 1903.

3) W. Meier, *Diss. Göttingen* 1909; *Ann. d. Phys.* **31**, p. 1017. 1910.

Keil. Dies ganze System (Polarisator, Quarzkeile, Analysator) zeigt im Gesichtsfelde ein Gitter von dunklen Punkten, die auf zwei sich orthogonal schneidenden Systemen von parallelen Graden liegen. Die Lage dieser dunklen Punkte hängt ab von der Phasenverzögerung Δ der Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene des elliptisch polarisierten Lichtes und von dem Azimut der wiederhergestellten Polarisation ψ . Das System der dunklen Punkte kann photographiert, die Photographie ausgemessen werden. Die Vergleichung einer Photographie ursprünglich elliptisch polarisierten Lichtes mit einer ursprünglich linear polarisierten (des vom Polarisator direkt auf das Quarzkeilsystem und Analysator fallenden) Lichtes gibt alle notwendigen Mittel, um die Phasenverzögerung Δ und das Azimut ψ zu berechnen. Es ist nur zu bemerken, daß diese Methode einen kleinen Fehler in der Bestimmung des absoluten Wertes von Δ geben kann.¹⁾ Um diesen Fehler zu vermeiden, muß man eine Korrektion einführen; diese Korrektion kann unabhängig von der Wellenlänge berechnet und mit Spektrometerbeobachtungen in dem sichtbaren Teil des Spektrums bestimmt werden.

Mit Hilfe von zwei Keilpaaren mit verschiedenen Winkeln war diese Versuchsanordnung für die Wellenlängen von 2500 bis 5300 Å -E. brauchbar. Zu einer näheren Orientierung über die Methode verweise ich auf die oben zitierten Dissertationen von Hrn. R. Minor und E. Meier. Für größere Wellenlängen habe ich Δ und ψ mit Hilfe eines Spektrometers mit Glimmerkompensator bestimmt. Aus den beobachteten Werten für Δ und ψ sind die optischen Konstanten n und κ (Brechungs- und Absorptionsindizes) mit den folgenden strengen Drudeschen Formeln²⁾ berechnet:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} Q &= \sin \Delta \operatorname{tg} 2 \psi, \\ \cos 2 P &= \cos \Delta \sin 2 \psi, \\ S &= \operatorname{tg} P \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi, \\ \operatorname{tg} \chi &= \frac{S^2 \sin 2 Q}{S^2 \cos 2 Q + \sin^2 \varphi}, \\ \kappa &= \operatorname{tg} \chi / 2, \quad n^2 = \frac{S^2 \sin 2 Q}{2 \operatorname{tg} \chi / 2}, \end{aligned}$$

1) W. Meier, l. c. (Dias. p. 14).

2) P. Drude, Wied. Ann. **64**, p. 161. 1898.

wo φ der Einfallswinkel ist, Q, P, S, χ Hilfsgrößen. Das Reflexionsvermögen folgt aus der Formel

$$J = \frac{n^2(1 + \kappa^2) + 1 - 2n}{n^2(1 + \kappa^2) + 1 + 2n}$$

Aus den so berechneten Werten für n und κ habe ich dann Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und Hauptazimut $\bar{\psi}$ bestimmt, und zwar nach den Annäherungsformeln von H. O. Wiener¹⁾:

$$\operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} = \frac{1}{2} \{s' + 1 + \sqrt{(s' + 1)^2 - 4d}\},$$

wo

$$d = n^2 - \kappa^2 n^2 = \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} (1 - 2 \sin^2 2 \bar{\psi} \sin \bar{\varphi}),$$

$$s' = n^2 + \kappa^2 n^2 = \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} (1 - 2 \sin^2 2 \bar{\psi} \cos^2 \bar{\varphi})$$

und

$$\operatorname{tg} 4 \bar{\psi} = \frac{2 n^2 \kappa}{n^2 - \kappa^2 n^2 - \sin^2 \bar{\varphi}}.$$

Chrom.

Der benutzte Chromspiegel war aus einem massiven Stück metallischen Chroms geschnitten und von der Firma Schmidt und Haensch in Berlin poliert. Die Spiegelfläche, die etwa 2—3 qcm groß war, zeigt einige Löcher und Poren. Da aber diese nur an den Rändern häufig waren, und daher nur hier einen störenden Einfluß haben konnten, aber im allgemeinen die Politur sehr gut ohne Streifen oder Kratzen war, so konnte man diesen Spiegel als brauchbar ansehen. Zwischen den Beobachtungen war der Spiegel in einem trockenen Raume aufbewahrt, und solange die Versuche dauerten, blieb die Spiegelfläche rein und klar; keine Spuren von Oxydation oder anderen Veränderungen der Fläche waren zu bemerken. Besondere Aufmerksamkeit habe ich auf die Reinigung des Spiegels verwandt. Das folgende Verfahren schien mir am besten zu sein: Die Fläche wurde zuerst mit Alkohol und Äther gewaschen und mit einem sehr reinen Leinentuch trocken abgerieben, und dann mit einer Kollodiumschicht überzogen, die nach dem Trocknen abgerissen wurde, und so die letzten Reste von Unreinlichkeiten wegbrachte. (Dieses Verfahren — eine Modifikation eines von Wernicke benutzten — wurde zuerst

¹⁾ O. Wiener, Abh. d. k. Gesellsch. d. Wiss. 30. Nr. V. p. 549 bis 550. 1908.

von Hrn. Siedentopf zur Reinigung von Glasplatten empfohlen.¹⁾ Vorläufige Versuche mit einem Stahlspiegel, dessen Konstanten mit großer Genauigkeit bekannt sind, gaben durchaus günstige Resultate.

Die endgültigen Beobachtungen am Chromspiegel wurden angestellt für zwei verschiedene Einfallswinkel: 70° und $72^\circ 30'$; für zwei gegen die Einfallsebene verschiedene Lagen des Spiegels²⁾ und für 17 verschiedene Wellenlängen. Die Größenordnung der beobachteten Werte für Δ und ψ ist zu ersehen aus der folgenden kleinen Tabelle, wo Δ und 2ψ für einige Wellenlängen angegeben sind.

Einfallswinkel λ	$72^\circ 30'$		70°	
	$\pi - \delta$	2ψ	$\pi - \delta$	2ψ
2750	$80^\circ 6'$	$69^\circ 45'$	$73^\circ 10'$	$69^\circ 39'$
3470	81 30	67 42	73 2	66 57
3980	70 25	66 48	62 48	68 45
4680	56 36	66 48	49 48	67 48
5390	47 40	63 10	44 16	64 29

Für jeden einzelnen Versuch wurden n (Brechungsindex) und κ (Absorptionsindex) berechnet; die Werte von n , die man für die zwei Lagen des Spiegels fand, unterschieden sich etwa um 3,5 Proz. und zwar so, daß sie für eine Lage stets größer waren als für die andere. Die Werte von κ hatten einen kleineren Unterschied. Da aber der mögliche Beobachtungsfehler nach Meier³⁾ 3,2 Proz. ist, so hat man anscheinend das Recht, das Mittel aus den beobachteten Werten zu nehmen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate meiner Beobachtungen über Chrom resümiert. n und κ sind die Mittelwerte der beobachteten Brechungs- und Absorptionsindizes. $\bar{\varphi}$, $\bar{\psi}$, $k = \kappa n$, J sind die mit Hilfe von κ und n berechneten Mittelwerte von Hauptwinkel, Hauptazimut, Absorptionskoeffizient und Reflexionsvermögen.

1) Vorgetragen in der Physik. Ges. in Göttingen März 1910.

2) Das heißt, daß er, nachdem er in einer Lage beobachtet war, in seiner eigenen Ebene um 90° gedreht war und dann wieder in dieser neuen Lage untersucht wurde.

3) W. Meier, l. c. (Diss. p. 52).

Tabelle 1.

λ	n	x	Φ	Ψ	nx	$n^2(1+x^2)$	J
2570	1,641	2,250	76° 43'	32° 59'	3,692	16,3	69,8
2750	1,268	2,445	74 25	34 29	3,100	11,2	65,6
2980	1,205	2,226	72 37	33 57	2,682	8,65	60,0
3250	1,259	2,314	73 41	34 12	2,913	10,1	62,9
3400	1,259	2,348	76 43	34 20	2,956	10,3	63,6
3470	1,422	2,115	74 17	33 14	3,008	11,1	61,8
3610	1,580	2,099	75 9	34 4	3,211	12,7	63,4
3980	1,720	2,127	76 45	33 2	3,659	16,3	66,9
4150	1,895	2,131	77 57	32 57	4,038	19,9	69,4
4440	2,363	1,880	79 4	31 26	4,443	25,3	71,8
4680	2,466	1,876	79 29	31 23	4,626	27,5	70,4
4800	2,654	1,788	79 50	30 47	4,745	29,6	71,0
5020	2,928	1,555	79 46	28 37	4,553	29,3	67,6
5080	3,063	1,534	80 6	28 51	4,699	31,5	68,2
5330	3,452	1,408	80 39	27 31	4,850	35,4	68,0
5880	3,591	1,261	80 21	26 12	4,520	33,4	65,5
6680	3,281	1,311	80 45	26 47	4,302	29,3	64,4

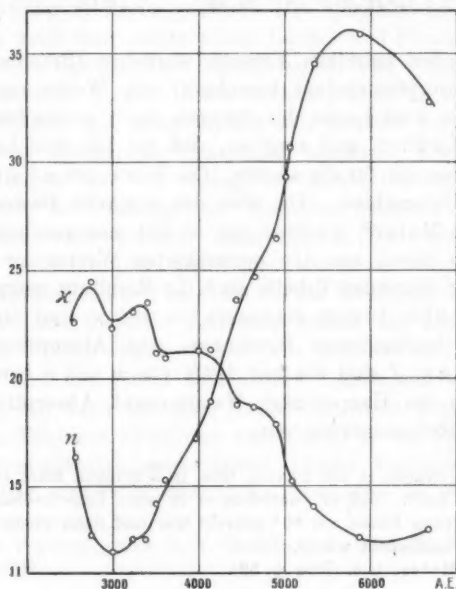


Fig. 1. Chrom.

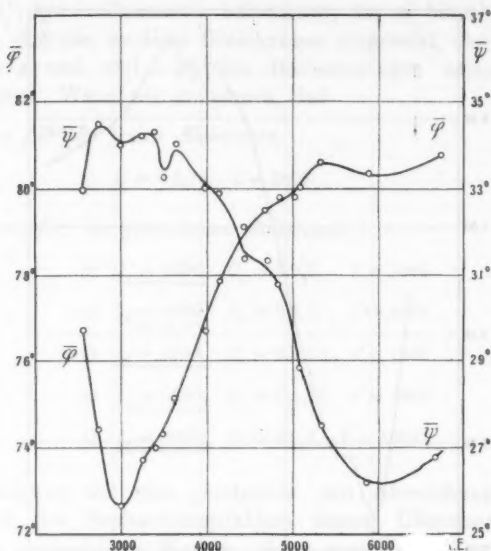


Fig. 2. Chrom.

Der Verlauf dieser Größen ist in den Figg. 1, 2 und 3 dargestellt. Wir sehen, daß \bar{n} für $\lambda = 3000$ ein starkes Minimum hat; von $\lambda = 3000 \text{ \AA. E.}$ bis $\lambda = 6700 \text{ \AA. E.}$ wächst \bar{n} zuerst stärker, dann schwächer. Für das Hauptazimut finden wir, daß es für kleine Wellenlängen in dem Bereiche von 2500 bis 3500 oszilliert und dann für die größeren mit wachsenden Wellenlängen abnimmt. $\lambda = 6000$ entspricht außerdem ein leichtes Minimum; der Verlauf für den Brechungs- und Absorptionsindex ist ähnlich demjenigen von \bar{n} und $\bar{\psi}$. Es ist nur zu bemerken, daß das Maximum, das für n der Wellenlänge $\lambda = 5800$ entspricht, bei \bar{n} nicht vorhanden ist.

In dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten $k = n\kappa$ bemerken wir für wachsende Wellenlänge zuerst ein starkes Minimum ($\lambda = 3000$), dann ein rapides Wachsen mit einem Inflektionspunkt (3300) und nachher zwei Maxima (in der Nähe von $\lambda = 5000$ liegend). Diesen Eigenheiten des Verlaufs von

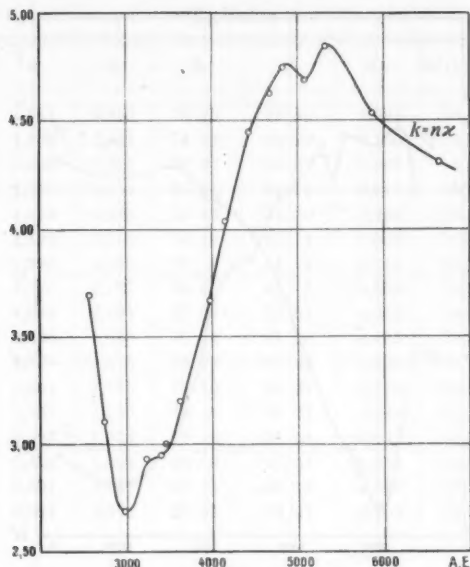


Fig. 3. Chrom.

$k = n\lambda$ entsprechen, wie unten zu zeigen, die Eigenschwingungen der gebundenen Elektronen, die sich aus meinen Berechnungen für λ etwa = 2600, 3000, 4900, 5500, 8500 Å.-E. finden.

Die Eigenschwingungen wie die Konstanten für freie und gebundene Elektronen berechnen sich nach der Drudeschen Theorie der Dispersion aus den Formen (in der Bezeichnung von W. Voigt):

$$2n^2x = \frac{C_1 \lambda_1'^2 \lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_0'^2} + \sum \frac{\frac{C'}{\lambda \lambda'}}{\left(\frac{1}{\lambda_0'^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right)^2 + \frac{1}{\lambda^2 \lambda'^2}},$$

$$n^2(1 - x^2) = 1 - \frac{C_1 \lambda_1'^2 \lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_1'^2} + \sum \frac{C \left(\frac{1}{\lambda_0'^2} + \frac{1}{\lambda_1'^2} \right)}{\left(\frac{1}{\lambda_0'^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right)^2 + \frac{1}{\lambda^2 \lambda'^2}},$$

wo $C, \lambda_1', \lambda_0 \dots$ Parameter bezeichnen, die so berechnet sein müssen, daß sie, in diese Gleichungen eingesetzt, den Verlauf von $2n^2x$ und $n^2(1-x^2)$ den Beobachtungen entsprechend darstellten. Wenn wir annehmen, daß

erstens für die freien Elektronen

a) $C = 0,015$, $\lambda' = 2800$

zweitens für die gebundenen Elektronen

b) $\lambda_0 = 2600$, $C_1 = 0,0,1$, $\lambda' = 5000$

с) $\lambda_0 = 3000$, $C_1 = 0,042$, $\lambda' = 4000$

d) $\lambda_0 = 4900$, $C_1 = 0,0413$, $\lambda' = 1800$

e) $\lambda_0 = 5500$, $C_1 = 0,0413$, $\lambda' = 3000$

f) $\lambda_0 = 9000$, $C_1 = 0,02$, $\lambda' = 4000$.

so bekommen wir eine genügende (mit Abweichungen, die innerhalb des Beobachtungsfehlers liegen) Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Setzt man obige Werte in die Dispersionsgleichungen ein, so ergibt sich für $2n^2\alpha$:

$\lambda = 2550$	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500
a) 3,0	4,5	5,7	7,8	9,6	11,4	13,1	14,9	16,8
b) 9,0	1,2	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
c) 0,0	0,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
d) 0,3	0,6	1,3	2,9	6,7	9,0	7,3	4,6	3,2
e) 0,1	0,1	0,3	0,6	1,9	4,6	11,0	6,4	3,1
f) 0,1	0,2	0,4	0,6	1,1	1,7	2,6	4,2	6,5
$2n^2x = 12,5$	7,3	8,2	12,1	19,4	26,7	34,0	30,1	29,6

für $n^2(1 - x^2) = 1$

$\lambda =$	2550	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500
a)	- 3,9	-4,8	-5,6	- 6,1	- 6,7	- 7,3	- 7,6	- 8,0	- 8,2
b)	- 3,9	+5,7	+2,2	+ 1,7	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,2
c)	0,0	-1,0	+0,4	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,1
d)	- 1,1	-1,7	-2,5	- 3,4	- 3,2	+ 1,6	+ 4,8	+ 5,4	+ 5,8
e)	- 0,6	-0,8	-1,3	- 1,9	- 3,4	- 4,8	- 0,0	+ 5,8	+ 5,5
f)	- 1,4	-2,0	-2,8	- 3,9	- 5,0	- 6,4	- 8,8	-11,4	+14,6
$\pi^2(1-\pi^2)-1=$	-10,9	-6,6	-9,6	-13,4	-16,7	-15,4	-10,2	- 6,8	-10,7

51 *

und nach den Beobachtungen ist

für $\lambda =$	2570	2750	2980	3200	3400	3650	3980	4150
$2n^2x =$	12,1	7,86	6,46	7,34	7,44	9,83	12,6	15,3
$n^2(1-x^2) - 1 =$	-11,9	-9,0	-6,7	-7,9	-8,1	-8,9	-11,4	-13,7

für $\lambda =$	4410	4680	4800	5080	5330	5880	6880
$2n^2x =$	21,0	22,8	25,2	28,8	33,5	32,5	28,2
$n^2(1-x^2) - 1 =$	-18,2	-16,3	-16,5	-13,7	-12,6	-8,6	-8,8

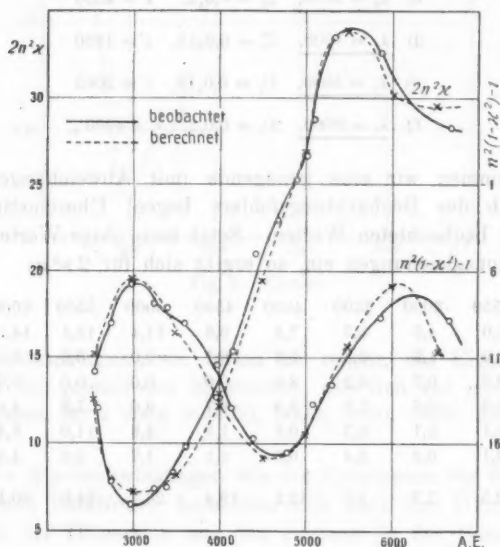


Fig. 4. Chrom.

Die graphische Darstellung (Fig. 4) zeigt auch den Verlauf der beobachteten und der berechneten Werte. Die Abweichungen scheinen in der Figur für größere Wellenlängen noch ziemlich groß zu sein; aber wir bemerken, daß hier der mögliche Beobachtungsfehler für $2n^2x$ und $n^2(1-x^2)$ selbst ziemlich groß ist und bis $\pm 2,5$ steigen kann. Überhaupt

kann es sich bei allen derartigen Rechnungen nur um ungefähre Resultate handeln, da man mit denselben schließlich doch über das von der Beobachtung bestrichene Gebiet hinaus beträchtlich extrapoliert.

Es bleibt uns nun übrig, diese Resultate mit früheren Beobachtungen zu vergleichen, die für die Wellenlänge des Natriumlichtes von Hrn. v. Wartenberg¹⁾ gemacht sind und zwar mit einem Spiegel, der aluminiothermisch hergestellt war. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Werte von $\bar{\varphi}$, $\bar{\psi}$, n , $n \times$ und J .

	$\bar{\varphi}$	$\bar{\psi}$	n	$n \times$	J
v. Wartenberg	80° 14'	29° 38'	2,97	4,85	69,7
Frédericksz	80 45	26 47	3,59	4,58	65,5

Nur für $\bar{\varphi}$ und $n \times$ kann man schlechthin von einer Übereinstimmung sprechen. Die großen Unterschiede für die anderen Größen können von der verschiedenen Darstellung des Spiegels vielleicht auch von der Art der Reinigung und von der Politur abhängen. Wie die Art der Darstellung des Spiegels wirken kann, ist natürlich schwer zu entscheiden. Was den Zustand der Fläche betrifft, so weiß man nach Drude²⁾, daß der Haupteinfallswinkel durch eine Oberflächenschicht oder eine matte Politur verkleinert wird, daß der Hauptazimut durch eine Oberflächenschicht vergrößert, durch eine matte Politur verkleinert wird. Aber, da es gerade die Werte von $\bar{\varphi}$ sind, die ziemlich gut übereinstimmen, so muß auch dieses Kriterium, streng genommen, versagen. Wir bemerken nur, daß die kleineren Werte von $\bar{\psi}$, die ich beobachtet habe, kaum von einer matten Politur herrühren konnten, da der Spiegel keine Kratzen zu haben schien. Dagegen könnten die größeren Werte von Hrn. v. Wartenberg von Oberflächenschichten kommen, die von der Reinigung mit Putzleder³⁾ vorhanden sein könnten.

Schließlich muß ich noch bemerken, daß die optischen Konstanten von Chrom nach H. A. Bernoulli⁴⁾ von der

1) H. v. Wartenberg, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. Heft 3. 1910.

2) P. Drude, Wied. Ann. 39. § 2, § 3. 1890.

3) H. v. Wartenberg, l. c. p. 107.

4) H. A. Bernoulli, Diss. München 1903/04.

Aktivität bzw. der Passivität der spiegelnden Fläche abhängen. Nach der Politur wurde unser Spiegel in einen trockenen Raum aufbewahrt; da aber die Luft auch ein Passivierungsagent ist, so hätte mein Spiegel im Laufe der Zeit, welche die Experimente dauerten, sich wohl optisch ändern können.

Die ersten Beobachtungen *Ende April 1910*, wenige Wochen nach der Darstellung des Spiegels ergaben

$$\text{für } \lambda = 5020: \quad \bar{\varphi} = 80^{\circ} 5', \quad \bar{\psi} = 28^{\circ} 50'.$$

Nach Bernoulli¹⁾ können diese Werte von $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$, noch einem aktiven Zustand entsprechen. Die Kontrollbeobachtungen *Ende Juli* am Schluß der Untersuchung ergaben:

$$\text{für } \lambda = 5020: \quad \bar{\varphi} = 79^{\circ} 46', \quad \bar{\psi} = 28^{\circ} 57'.$$

Hieraus ersieht man, daß die spiegelnde Fläche während der Dauer der Messungen merklich unverändert geblieben ist.

Mangan.

Die Darstellung des Manganspiegels war ganz ähnlich derjenigen aus Chrom. Der Spiegel war auch aus einem massiven Metallstück ausgeschnitten und von der Firma Schmidt & Haensch in Berlin poliert. Dieser Spiegel zeigte keine größeren Löcher oder Poren, dagegen hatte er am Rande leichte Streifen, die nach einer näheren Untersuchung nicht als Kratzen, sondern als geordnete Häufungen von ganz kleinen Poren erscheinen. Nach der Behauptung der Firma Schmidt & Haensch waren diese Streifen nicht zu vermeiden, sie mögen in der kristallinen Struktur des Materials bedingt sein. Der Spiegel war leicht gelb gefärbt.

Die Reinigung ergab einige Schwierigkeiten. Die sonst so gute Methode mit schließlichem Kollodiumüberzug versagte hier, da das Kollodium nach dem Trocknen an der Oberfläche kleben blieb, und sich nicht abreißen ließ. Außerdem verdarb der Überzug die spiegelnde Fläche. Nach dem Abwaschen des Kollodiums mit Äther zeigten sich weiße ovale Flecken, die den Spiegel unbrauchbar machten und eine neue Politur erforderten. Der von mir schließlich benutzte Spiegel war

1) H. A. Bernoulli, l. c.

nur mit absolutem Alkohol gewaschen und einem trockenen fettreinen Leinentuch abgerieben. Die nachgewiesene genügende Beständigkeit der für verschiedene Reinigungen beobachteten Werte war ein Beweis der Brauchbarkeit der Spiegelfläche.

Auch dieser Spiegel blieb, solange die Versuche dauerten, rein und klar; auch hier waren keine Spuren von einer Veränderung der Fläche zu bemerken (wie es z. B. Hr. v. Wartenberg¹⁾ mit seinem Spiegel beobachtet hat).

Der Manganspiegel wurde ebenso wie der Chromspiegel für verschiedene Lagen, für zwei Einfallswinkel und für 17 Wellenlängen untersucht. Um die Größenordnung der beobachteten Werte für die Phasenverzögerung Δ und Azimut ψ zu zeigen, sind einige von ihnen in der folgenden Tabelle dargestellt.

Einfallswinkel λ	72° 30'		70°	
	$\pi - \delta$	2ψ	$\pi - \delta$	2ψ
2980	108° 52'	65° 18'	107° 54'	64° 48'
3470	105 21	64 32	97 30	65 18
3980	95 33	63 32	84 34	64 18
4680	79 24	61 36	75 13	64 4
5380	70 47	63 27	67 5	63 50

Für jeden einzelnen Versuch wurde n und κ ausgerechnet; die mit verschiedenen Einfallswinkeln erhaltenen Werte für n und κ stimmten ziemlich gut überein, dagegen ergaben die für zwei etwa um 90° gedrehte Lagen des Spiegels beobachteten Werte für n stets einen Unterschied etwa von 8 bis 10 Proz. für κ etwa von 7 Proz., was einen *nicht weit von einem Grad abweichenden* Unterschied für $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ entspricht. Dieser Unterschied kann kaum direkt von den oben erwähnten Streifen veranlaßt sein, da diese eigentlich keine Kratzen und nur am Rande merkbar waren; es erscheint wahrscheinlicher, daß es sich um eine Wirkung der Aeolotropie des Materials handelt. Da aber der mögliche Beobachtungsfehler einen Unterschied für n und κ von 6,5 Proz. erlaubt, so kann man noch einen Mittelwert aus den erhaltenen Werten ziehen. In der folgenden

1) H. v. Wartenberg, l. c. p. 110.

Tabelle, die die Beobachtungen darstellt, stehen auch nur diese Mittelwerte von n und x .

Tabelle 2.

λ	n	x	φ	$\bar{\psi}$	$n x$	$n^2(1+x^2)$	J
2570	0,661	1,794	60° 30'	34° 27'	1,186	1,84	36,5
2740	0,762	1,667	61 50	33 16	1,270	2,19	35,3
2970	1,005	1,580	65 34	31 34	1,588	3,53	37,1
3250	1,026	1,718	66 46	32 9	1,758	4,14	42,9
3400	1,023	1,754	67 11	32 22	1,794	4,26	44,0
3470	1,102	1,755	68 21	32 8	1,934	4,95	45,8
3600	1,159	1,793	69 23	32 9	2,078	5,66	48,3
3970	1,293	1,827	71 17	32 1	2,362	7,25	52,3
4140	1,390	1,795	72 7	31 43	2,495	8,16	53,4
4390	1,535	1,791	73 28	31 23	2,749	9,91	56,1
4680	1,653	1,714	74 2	30 48	2,833	10,8	56,1
4790	1,685	1,749	74 29	31 4	2,947	11,5	57,6
5070	1,835	1,781	75 45	31 8	3,268	14,0	60,4
5320	1,846	1,770	75 47	31 4	3,267	14,1	60,4
5880	2,246	1,671	77 34	30 10	3,753	19,1	63,5
6250	2,225	1,743	77 49	30 40	3,878	20,0	64,0
6680	2,619	1,548	78 38	29 6	4,050	23,3	64,5

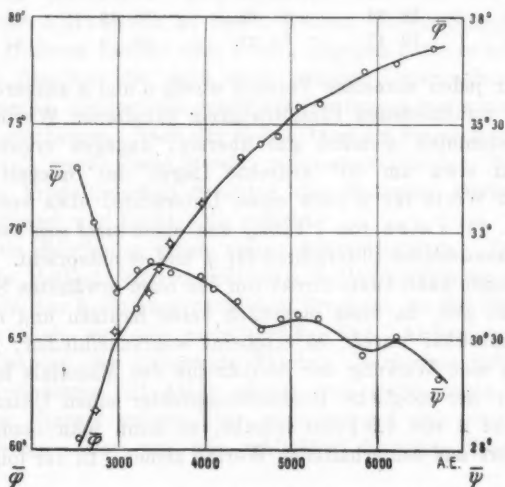


Fig. 5. Mangan.

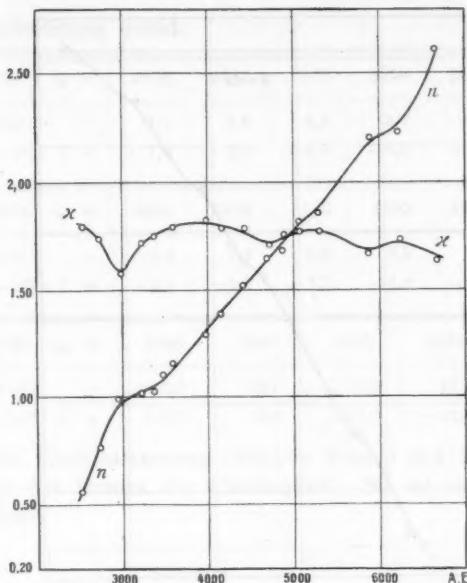


Fig. 6. Mangan.

Die Figg. 5, 6 und 7 geben eine graphische Darstellung für diese Zahlen. Man sieht, daß $\bar{\varphi}$ mit den Wellenlängen wächst, $\bar{\psi}$ abnimmt, und zwar zuerst sehr unregelmäßig; n wächst stark, κ dagegen sehr wenig. Seine Werte für verschiedene Wellenlängen oszillieren zwischen 1,548 und 1,827; J und $k = n\kappa$ nehmen gleichmäßig zu, man bemerkt keine besonderen Eigenheiten für ihren Verlauf. Diesem entspricht auch das Fehlen der Eigenschwingungen der Elektronen im beobachteten Gebiete des Spektrums. Um die Dispersionsformeln darzustellen, genügt es, Eigenschwingungen im tiefsten Teile des ultravioletten und im ultraroten Gebiete des Spektrums anzunehmen.

Ich habe berechnet

für freie Elektronen:

$$a) \quad C = 0,0,8, \quad \lambda' = 320,$$

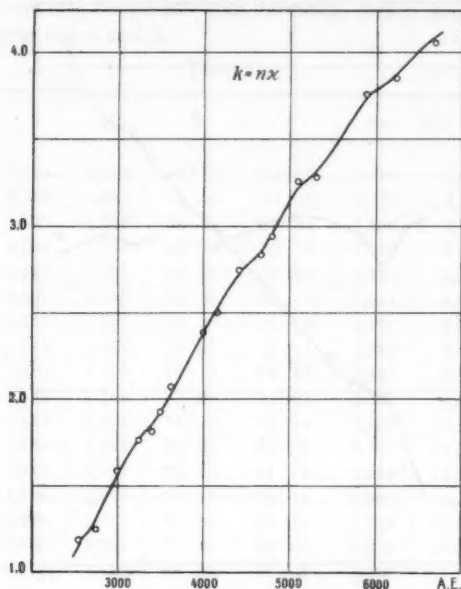


Fig. 7. Mangan.

für gebundene Elektronen:

b) $\lambda_0 = 1500$, $C = 0,0488$, $\lambda' = 850$,

c) $\lambda_0 = 8000$, $C = 0,042$, $\lambda' = 1200$,

was in die Dispersionsformel eingesetzt ergibt für $2n^2\pi$:

$\lambda =$	2500	3000	3500	4000	5000	6000	6500
a)	1,8	2,7	3,4	4,7	6,9	9,0	10,0
b)	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
c)	0,3	0,6	1,0	1,6	3,8	8,7	10,0
$2n^2\pi =$	2,5	3,6	4,5	6,4	10,8	17,7	20,0

für $n^2(1 - \pi^2) - 1$

$\lambda =$	2500	3000	3500	4000	5000	6000	6500
a)	-2,3	-2,9	-3,4	-3,6	-4,4	-4,8	-4,9
b)	+2,5	+2,2	+2,0	+1,9	+1,8	+1,7	+1,7
c)	-1,4	-1,9	-2,8	-5,5	-5,7	-6,8	-7,0
$n^2(1 - \pi^2) - 1 =$	-1,2	-2,6	-4,2	-5,2	-8,3	-9,9	-10,2

Die Beobachtung liefert:

Für $\lambda_0 =$	2570	2740	2970	3250	3400	3470
$2n^2x =$	1,6	1,9	3,2	3,6	3,7	4,3
$n^2(1-x^2) - 1 =$	-1,9	-2,0	-2,5	-3,0	-3,2	-3,5

Für $\lambda_0 =$	3600	3970	4140	4390	4680	4790
$2n^2x =$	4,8	6,1	6,9	8,5	9,4	9,9
$n^2(1-x^2) - 1 =$	-4,0	-5,0	-5,3	-6,2	-6,3	-6,8

Für $\lambda_0 =$	5020	5330	5880	6250	6880
$2n^2x =$	12,0	12,1	16,9	17,3	21,2
$n^2(1-x^2) - 1 =$	-8,3	-8,3	-10,0	-11,1	-10,0

Die Übereinstimmung zwischen Formel und Beobachtung liegt in der Grenze der Genauigkeit. Sie ist in der Fig. 8 dargestellt.

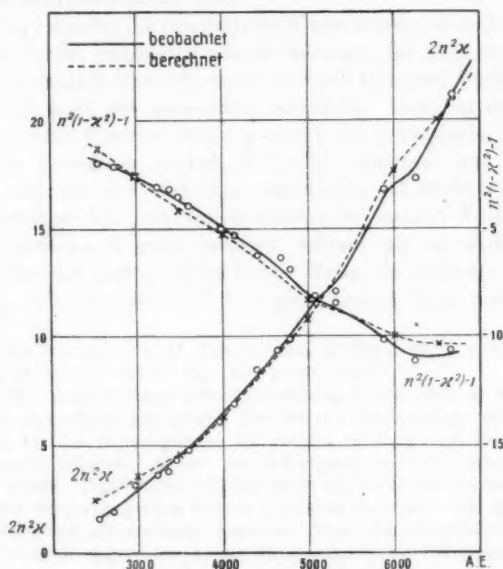


Fig. 8. Mangan.

Es bleibt mir nur übrig, meine Resultate mit denjenigen von Hrn. v. Wartenberg für Natriumlicht zu vergleichen. Ich mache dies in der folgenden Tabelle.

	n	α	ϕ	ψ	$n \alpha$	J
v. Wartenberg	2,49	1,56	78° 13'	29° 15'	3,89	63,5
Fréedericksz	2,25	1,67	77 34	30 10	3,75	63,5

Die Übereinstimmung ist hier unvergleichbar besser als für den Chromspiegel. Sie ist erträglich, wenn man bedenkt, daß die Herstellung des Spiegels bei Hrn. v. Wartenberg und bei mir ganz verschieden war.

Göttingen, Physik. Institut, Dezember 1910.

(Eingegangen 12. Januar 1911.)

**6. Über die Schwingungen
im zweiten Medium bei totaler Reflexion;
von W. Voigt.**

In der interessanten Arbeit der Herren Schaefer und Gross¹⁾ über die bei totaler Reflexion im zweiten Medium stattfindenden Schwingungen wird wiederholt meiner Untersuchungen²⁾ in diesem Gebiete kritisch gedacht, so daß ich nach einigem Zögern es schließlich doch für angemessen erachte, mich zu diesem Gegenstand zu äußern. Es handelt sich um zwei Punkte. Einmal sollen die theoretischen Überlegungen, welche die Autoren zusammen mit Hrn. Eichenwald angestellt haben, den Vorgang der totalen Reflexion zum ersten Male *allseitig aufgeklärt* haben, sodann soll das von mir ausgeführte Experiment zum Nachweis der Welle im zweiten Medium nicht beweisend sein.

Was zunächst die theoretische Frage angeht, so enthalten die von den Herren mitgeteilten Entwicklungen für mich wenigstens nichts wesentlich Neues³⁾, wenn sie auch in einem Punkte mehr ausgeführt sind, als gemeinhin geschieht. Daß bei der Totalreflexion eine Energieströmung *durch die Grenzfläche hindurchgeht*, die periodisch wechselnd Energie hinüber- und herüberführt, und *wie* das ungefähr stattfindet, ist leicht erkennbar und erwähne ich seit vielen Jahren in meinen Vorlesungen. Hr. Eichenwald geht insofern weiter, als er wirklich die *Stromlinien* der Energie berechnet. Wenn die Autoren nun aber meinen, daß hierdurch die Energieströmung längs der Grenze

1) Cl. Schaefer u. G. Gross, Ann. d. Phys. 32. p. 648. 1910.

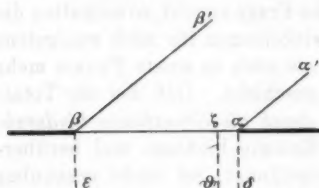
2) W. Voigt, Wied. Ann. 67. p. 185. 1899.

3) Ein merkwürdiges Mißverständnis (p. 651 u. 656) sei wenigstens in einer Anmerkung berichtigt. Die Herren beanstanden, daß Drude und ich für die Schwingungen im zweiten Medium eine longitudinale Komponente erhalten, da sie die Schwingungen stets senkrecht zum Strahle finden. Das letztere ist aber ja durch die Definition des Strahles durch den Poyntingschen Vektor *allgemein gefordert*, und keineswegs im Widerspruch mit ersterem, denn die Transversalität wird nach altem Sprachgebrauch gegen die Ebene konstanter Phase (Wellenebene) beurteilt, die im zweiten Medium normal zur Grenze steht.

im zweiten Medium völlig aufgeklärt werde, so übersehen sie doch eine *Hauptschwierigkeit*, auf die ich schon vor langer Zeit hingewiesen habe.¹⁾ Die Untersuchung der Stromlinien erledigt diese Schwierigkeit in keiner Hinsicht; sie gibt für die Erklärung *beobachtbarer* Phänomene überhaupt nichts, da die Beobachtung sich nur auf den *zeitlichen Mittelwert der Energieströmung* bezieht. Eben darum wird in den Darstellungen der Theorie der totalen Reflexion (so z. B. bei Drude und mir) meist auch nur auf diese *mittlere* Strömung Wert gelegt.

Die prinzipielle Schwierigkeit der Theorie ist die, daß man bisher gezwungen ist, mit *unendlichen* ebenen Grenzen und Wellen zu rechnen, während die *Beobachtung begrenzte* benutzen muß. Für unendliche Ebenen kann man sich damit zufrieden geben, daß die Theorie einen Energiestrom parallel der Grenze *trotz totaler Reflexion infolge abwechselnden Ein- und Austretens* stattfinden läßt. Bei begrenzten Wellen liegt die Sache aber ganz anders.

Denken wir uns, um die Betrachtung sogleich auf den Fall zuzuspitzen, an den meine Beobachtungsmethode anknüpft



(vgl. Figur), einen Streifen $\alpha\beta$ der total-reflektierenden Ebene normal zur Einfallsebene abgegrenzt, indem die Grenzfläche rechts der Geraden $\perp \alpha$ und links der Geraden $\perp \beta$ absolut geschwärzt ist, und nehmen wir eine in der Richtung $\alpha\alpha$

bzw. $\beta\beta$ einfallende Welle an, so sagen die Formeln der gewöhnlichen Theorie aus, daß durch alle Querschnitte $\xi\delta$ im zweiten Medium ein Energiestrom von rechts nach links hindurchtritt, und da alle Konsequenzen der Theorie mit der Erfahrung übereinstimmen, so haben wir alle Veranlassung, an die Realität dieser Strömung zu glauben.

Aber durch den *ersten* Querschnitt $\alpha\delta$ kann ein solcher Strom nicht treten, da rechts davon keine Energiequelle liegt. *Wo kommt also in $\xi\delta$ dieser Strom her?* Über diese Fundamentalschwierigkeit hilft auch die Eichenwaldsche Stromlinienbetrachtung nicht hinweg; sie verbindet vielmehr durch

1) W. Voigt, l. c. p. 187.

Stromlinien andauernd Punkte der Grenze rechts von α mit solchen links davon, gibt daher dieselbe Unmöglichkeit.

Wo die Erklärung zu suchen ist, habe ich a. a. O. hervorgehoben. Diese Energieströmung muß in nächster Nähe der Grenze α aus der einfallenden Energie abgezweigt werden; *nächst α kann also die Reflexion keine totale sein.*

Über den Mechanismus dieses Überganges ist noch nichts Näheres bekannt. Ich hoffte früher, daß die Hilfsmittel, durch die Hr. Sommerfeld¹⁾ die strenge Theorie der Beugung an der absolut reflektierenden oder geschwärzten Halbebene bewältigt hat, auf dies Problem anwendbar wären, und habe zweien meiner Schüler die bezügliche Untersuchung empfohlen.²⁾ Es hat sich indessen gezeigt, daß jedenfalls der Fall der teilweise geschwärzten Grenze sich so nicht erledigen läßt. Die Sommerfeldsche Methode läßt den Punkt α Windungspunkt, die Gerade rechts α Verzweigungsschnitt einer mehrblättrigen Ebene werden; aber Wellen, die in einem (physikalischen) Blatt auf den Verzweigungsschnitt auffallen, gehen nicht vollkommen in die anderen (unphysikalischen) Blätter über, sondern machen sich unmittelbar *um den Verzweigungspunkt herum* störend im physikalischen Blatt geltend.

Die Herren Schaefer und Gross übersehen nun die vorstehend geschilderte *große* Schwierigkeit an der Grenze α , und führen dafür eine parallele, aber m. E. *viel geringere* an der Grenze β gegen meine Beobachtungsmethode ins Feld.

Gewiß versagen auch an der Grenze β die gewöhnlichen Formeln; links von β hört die direkte Einwirkung der Schwingungen im oberen Medium auf. Was ich zum Verständnis des Vorganges an dieser Stelle tue, ist nichts anderes, als was die Fresnel-Kirchhoffsche Beugungstheorie als Grundprinzip benutzt: *nämlich bis an das Hindernis heran die Gesetze der freien Fortpflanzung anzuwenden.* Das ist kein strenges Verfahren, aber doch nach so viel glänzenden Erfolgen einigermaßen vertrauenswürdig, zumal eine Prüfung seiner Resultate durch das Experiment möglich ist und zu voller Bestätigung geführt hat.

Ich betrachte also die Vorgänge links von β *bedingt* durch die Existenz einer inhomogenen Welle in der Ebene β .

1) A. Sommerfeld, Math. Ann. 1896.

2) Beide haben dabei auch beiläufig eine Bestimmung der Energieströmung in ähnlicher Weise wie Hr. Eichenwald ausgeführt.

Eine solche inhomogene Welle kann in Annäherung ebenso durch einen Normalenzylinder begrenzt werden, wie eine homogene; sie wird sich also im wesentlichen ungeändert fortpflanzen und einem in der Verlängerung von $\alpha\beta$ befindlichen Beobachter die Grenze β leuchtend zeigen. Bei großer Schmalheit, wie sie hier vorliegt, kommt eine Beugungswirkung hinzu, die ich in einer speziellen Arbeit¹⁾ untersucht habe. Bei meinem Experiment war die Grenze β die Kante zwischen zwei total reflektierenden Ebenen; da eine solche Kante keine absolute Schärfe hat, so wird hierdurch und durch die Beugung die *Ausbreitung* der von β ausgehenden Welle erklärt, welche ein Leuchten der Kante auch in Richtungen wahrnehmen läßt, die von der Verlängerung von $\alpha\beta$ etwas abweichen.

Mir scheint, daß die Bemerkungen der Herren Schaefer und Gross über meine Methode dem wirklichen Sachverhalt nicht Rechnung tragen, so daß ich vermuten muß, sie haben dieselbe nicht richtig aufgefaßt. Den Einwand, es handle sich nicht um Totalreflexion, weil links von β Licht wahrgenommen würde, ist jedenfalls, so ganz allgemein gehalten, zum mindesten mißverständlich. Die Abweichung von der Totalität liegt an der Seite α und ist *unvermeidlich*, spielt auch bei den Beobachtungen der Herren Schaefer und Gross mit. Sie erstreckt sich aber jedenfalls nur auf eine schmale Randzone. Links einer solchen Zone ist die Totalität als vorhanden anzunehmen, *es sei denn*, daß in diesem Bereich der Grenze im zweiten Medium *Fremdkörper* genähert werden. Eine solche Anordnung habe ich beanstandet und zu vermeiden gesucht. An der Totalität der Reflexion nächst der Grenze β zu zweifeln, liegt dagegen keine Veranlassung vor, wenigstens *nicht mehr*, als an der Fresnel-Kirchhoffschen Theorie der Beugung.

In diesem Sinne glaube ich demgemäß entgegen den Bemerkungen der Herren Schaefer und Gross behaupten zu dürfen, daß meine Methode einen Nachweis der Schwingungen im zweiten Medium gibt, *ohne* die Totalreflexion zu stören.

Göttingen, Januar 1911.

1) W. Voigt, Göttinger Nachr. 1899, Heft I.

(Eingegangen 29. Januar 1911.)

**7. Die Brechung und Dispersion des Lichtes
in einigen Gasen¹⁾;
von Georg Gruschke.**

Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete die Frage, inwieweit das Biot-Aragosche Gesetz von der additiven Zusammensetzung der Brechungsvermögen bei Gasgemischen gültig ist, d. h. ob man es hierbei nur mit Gemengen zu tun hat, in denen sich die optischen Eigenschaften der Komponenten ungestört superponieren, oder mit Lösungen, in denen sie durch Veränderungen im Molekülbau wesentlich kompliziert werden. Diese Frage kann jedoch, wie ich mich im Laufe der Untersuchung mehr und mehr überzeugen mußte, mit den heute auf optischem Gebiet zu Gebote stehenden Hilfsmitteln wohl kaum gelöst werden, da die Fehler bei den Refraktionsbestimmungen selbst sicherlich größer sind, als die Abweichungen von dem zu prüfenden Gesetz. Außerdem stößt die Herstellung absolut reiner Gase auf große Schwierigkeiten.

Es wurde daher auf eine Prüfung des erwähnten Gesetzes Verzicht geleistet und durch Messung der Refraktion und Dispersion in einigen Gasen nur eine Vermehrung des Materials angestrebt.

Es ist besonders wichtig, die Individuen einer chemischen Verbindungsreihe zu untersuchen, da die zu beobachtenden Verschiedenheiten im optischen Verhalten bei einem solchen System nur herrühren können von der Verschiedenheit der Bindung und so einen Rückschluß auf diese gestatten. Aus diesem Grunde sind von St. Loria²⁾ im hiesigen Institut mehrere Kohlenwasserstoffe im Zusammenhang untersucht worden.

In ähnlicher Weise sollte in der vorliegenden Arbeit die Dispersion der Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen gemessen

1) Auszug aus der gleichnamigen Breslauer Dissertation 1910.

2) St. Loria, Ann. d. Phys. 29. p. 605. 1909.

werden. Als solche kommen zurzeit in Betracht das Kohlendioxyd CO_2 , Kohlenoxyd CO und das Kohlensuboxyd C_2O_2 . Letzteres ist von O. Diels und B. Wolf¹⁾ zum ersten Male dargestellt und auf seine optischen Eigenschaften erst im flüssigen Zustande untersucht worden²⁾, noch nicht aber im gasförmigen. Brechung und Dispersion an gasförmigem CO_2 und CO sind bereits gemessen worden und zwar, abgesehen von den älteren Messungen für weißes Licht, CO_2 von Ketteler, Mascart, Perreau, Walker, Chappuis und Rivière, Rentschler, J. Koch und Stuckert, CO von Mascart, Perreau, Rentschler und J. Koch.³⁾ Die Resultate dieser Arbeiten weichen aber zum Teil voneinander ab; auch fehlt fast überall eine Analyse der untersuchten Gase, und schließlich lassen sich gut nur die mit demselben Apparat gemessenen Werte miteinander vergleichen.

Es ist daher CO_2 und CO hier nochmals gemessen, das Gas analysiert und, was wohl bisher noch nirgends geschehen, das Resultat der Analyse zu einer Korrektur des Brechungsquotienten benutzt worden. Teils zur Berechnung dieser Korrektur, teils um das Funktionieren des Apparates zu erproben, wurde zuerst die bereits gut bekannte Dispersion der Luft gemessen.

Zur Bestimmung der Brechungsquotienten wurde eine Interferenzmethode benutzt: Zwischen die Spiegel eines Jaminischen Interferentialrefraktors wurden zwei Röhren gebracht, von denen die eine evakuiert, die andere mit dem Versuchsgas gefüllt war. Das entstehende Interferenzstreifensystem wurde spektral zerlegt und an einer bestimmten Stelle des Spektrums die Anzahl N der vorübergewanderten Streifen beobachtet, die einer stetigen Druckänderung p im Versuchsrohr entsprach. Der Brechungsquotient wurde dann ermittelt nach der bekannten Beziehung

$$(I) \quad n - 1 = \frac{N \cdot 760 \cdot \lambda \cdot (1 + \alpha f)}{L \cdot p},$$

1) O. Diels u. B. Wolf, Ber. d. dtsh. chem. Ges. 39, 1. p. 689. 1906.

2) O. Diels u. P. Blumberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 1. p. 82. 1908.

3) Literatur vgl. bei Stuckert, Über die Lichtbrechung der Gase usw., Zeitschr. f. Elektrochemie 1910 und bei J. Koch, Dispersionsmessungen in Gasen, Nova Acta Upsal. (IV) 2. No. 5. 1909.

wo bedeuten: n den Brechungsquotienten des Gases für Normaldruck und -temperatur, λ die zugehörige Wellenlänge, α den Ausdehnungskoeffizient des Gases, L die Länge der Röhren und t die Temperatur in Celsiusgraden bei der Messung.

In dem Falle, daß das untersuchte Gas nicht rein ist, erhält man den Brechungsquotienten des Gemisches. Da die Verunreinigungen aber bei den vorliegenden Versuchen gemäß den bei der Entwicklung vor sich gehenden Reaktionen nur durch ein einzelnes Gas hervorgerufen sein können, wurde nach dem Biot-Aragoschen Gesetz der wahre Brechungsquotient des Gases gefunden nach der Formel

$$(1) \quad y(n_y - 1) + (100 - y)(n_{\text{Gas}} - 1) = 100(n_{\text{Gemisch}} - 1),$$

wo y der Prozentgehalt des Gemisches an dem verunreinigten Gas, n_y dessen Brechungsquotient ist.

Die Dispersion wurde auf folgende Weise bestimmt: Es ist nach Gleichung (I) für eine Wellenlänge λ_1

$$(2) \quad n_1 - 1 = \text{const. } N_1 \cdot \lambda_1;$$

ebenso für eine andere Stelle des Spektrums

$$(2a) \quad n_2 - 1 = \text{const. } N_2 \cdot \lambda_2.$$

Liegen zu Anfang zwischen λ_1 und λ_2 δ_1 Streifen, nach Vorüberwandern von N_1 Streifen an der Stelle λ_1 dagegen δ_2 , so werden inzwischen $\delta = \delta_1 - \delta_2$ Streifen mehr oder weniger an der Stelle λ_2 vorübergewandert sein, je nachdem λ_2 von λ_1 aus nach dem violetten oder dem roten Teile des Spektrums zu liegt (normale Dispersion vorausgesetzt). Das heißt, es ist $N_2 = N_1 \pm \delta$, und wenn man die Gleichungen dividiert und den Wert für N_2 einsetzt:

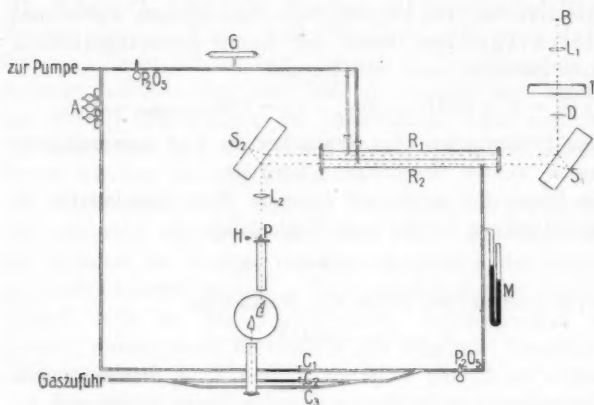
$$\frac{n_2 - 1}{n_1 - 1} = \frac{N_2 \lambda_2}{N_1 \lambda_1} = \frac{N_1 \pm \delta}{N_1} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_1},$$

$$(II) \quad n_2 - 1 = (1 \pm \delta/N_1) \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (n_1 - 1).$$

Die Dispersion der Gase wird, wie leicht nachzuweisen ist, durch so kleine Verunreinigungen, wie sie hier vorkommen, nicht meßbar beeinflusst, weswegen die bei der absolut gemessenen Linie experimentell bestimmte Korrektur in derselben Größe auch an den daraus berechneten Werten für andere λ angebracht werden konnte.

Zur näheren Charakterisierung des Apparates und des Aufbaues ist folgendes zu bemerken.

Als Lichtquelle diente eine selbstregulierende Bogenlampe *B* (vgl. Figur) mit horizontaler Dochtkohle. Das Lichtbündel wurde durch die Linse L_1 parallel gemacht und fiel dann nach Passieren eines Trog *T* mit Wasser und eines horizontalen Diaphragmas *D* auf den Spiegel S_1 des Interferentialrefraktors.



Dort wurde es durch Reflexion an der vorderen und hinteren Fläche in zwei Strahlen zerlegt, die in etwa 2 cm Abstand die Versuchsröhren R_1 und R_2 passierten. Diese Röhren waren des besseren Temperatenausgleichs wegen aus Messing gefertigt und fest miteinander verbunden; als Verschluss diente an jedem Ende eine gut planparallele Glasplatte, die mit Siegellack aufgekittet war. Die Länge der Röhren betrug 973,2 mm. Sie wurden mit den aufgekitteten Glasplatten zusammen durch Auflegen auf ein Normalmeter gemessen und dann die vorher gemessene Dicke der Platten in Abzug gebracht.

Nach der Wiedervereinigung am Spiegel S_2 , der anfänglich parallel zu S_1 justiert war, wurde das Licht durch die Linse L_3 auf den Spalt eines Zeisschen Monochromators konzentriert und darin zu einem Spektrum ausgezogen. Wurde der Spiegel S_2 ein wenig gegen S_1 geneigt, dann traten in dem

Spektrum Interferenzstreifen auf, die durch entsprechende Regulierung an S_2 in vertikale Lage gebracht wurden.

Um die Stelle im Spektrum, an welcher die Streifenverschiebung gemessen werden sollte, genau festzulegen, wurde mit Hilfe eines kleinen totalreflektierenden Prismas P , welches vor den Spalt des Monochromators aufgekittet war, unmittelbar unter den Interferenzstreifen das Spektrum einer Heliumröhre entworfen und zu jeder Messung das Fadenkreuz auf eine der sechs hellen Linien eingestellt. Ihre Wellenlängen betragen nach Runge und Paschen¹⁾:

λ_{rot}	= 6678,37 Å.-E.
λ_{gelb}	= 5875,870 "
$\lambda_{\text{grün II}}$	= 5015,732 "
$\lambda_{\text{grün III}}$	= 4922,096 "
$\lambda_{\text{hellblau}}$	= 4713,252 "
$\lambda_{\text{dunkelblau}}$	= 4471,646 "

Die beiden Röhre R_1 und R_2 waren mit der Luftpumpe und einem Geisslerrohr G (vgl. Figur) verbunden, welches als Vakuummeter diente. Als Luftpumpe wurde eine Quecksilberpumpe nach dem Sprengelschen Prinzip in Verbindung mit Wasserstrahl Luftpumpe benutzt, in einer Ausführung, wie sie sich im hiesigen Institute gut bewährt hat. Sie pumpte das große Volumen von mehreren Litern in verhältnismäßig kurzer Zeit auf ein solches Vakuum aus, daß in dem erwähnten Geisslerrohr im Dunklen keine Entladungen mehr zu sehen waren.

Das Versuchsrohr war außerdem mit einem Manometer M und einem Phosphorperoxydgefäß verbunden. Das Verbindungsrohr teilte sich dann in zwei Zweige, die zu den übrigen Teilen des Apparates führten und je einen Hahn enthielten. Von diesen diente C_2 zum Einströmen, C_1 zum Ausströmen des Gases. Vor bzw. hinter ihnen waren sehr enge Kapillaren angebracht, um das Ein- und Ausströmen auf mäßige Geschwindigkeit zu regulieren. In den mit dem Rohr R_1 zusammenhängenden Teilen waren enge Röhren sorgfältig vermieden, um eine Verzögerung des Druckausgleichs zu verhindern. Parallel zum Hahn C_2 lag noch ein Hahn C_3 , der zum Evakuieren des hinter C_2 liegenden Raumes diente, da

1) H. Kayser, Spektroskopie 2.

durch die Kapillaren ein Evakuieren mit großem Zeitverlust verbunden gewesen wäre. Die Teile des Apparates waren alle fest verblasen, mit Ausnahme der Verbindungen der beiden Messingröhren mit der Gaszufuhr und der Pumpe. An diesen Stellen waren die Glasröhren in angesetzte Messingröhren mit Siegelack eingekittet. Gummiverbindungen kamen überhaupt nicht vor. Der Apparat hielt so dicht, daß selbst nach mehr-tägigem Stehen keine Verschlechterung des Vakuums zu erkennen war. Gleichwohl ging während fast aller Versuche sicherheitshalber dauernd die Luftpumpe, um das Vergleichsrohr auf Vakuum zu erhalten.

Das Manometer bestand aus einem 22 mm weiten mit Quecksilber gefüllten U-Rohr. Das Rohr war so weit gewählt worden, um den Einfluß des Festhängens des Hg am Glase zu vermeiden und immer einen gut erkennbaren Meniskus zu haben. Die Ablesung erfolgte mittels eines Kathetometers auf $\frac{1}{20}$ mm. Die Änderung des äußeren Barometerstandes während einer Messung kam nicht in Betracht, da sie, wie nachgewiesen wurde, innerhalb der Fehlergrenzen lag. Zur Kontrollierung der Temperatur befand sich ein Thermometer am Manometer (Teilung in Grade, $\frac{1}{10}^{\circ}$ geschätzt) und je eines an jedem Rohrende ($\frac{1}{10}^{\circ}$, $\frac{1}{100}^{\circ}$ geschätzt). Die beiden letzteren wurden mittels eines Fernrohres abgelesen.

Um die Röhren, in deren eine das Gas geleitet wurde, vor Temperaturschwankungen zu sichern, waren sie dicht in Watte gepackt und dann in Stanniol eingehüllt, so daß die Einflüsse konvektiver wie strahlender Wärme während einer Messung so gut wie ausgeschaltet waren. Die beiden Thermometer waren mit ihren unteren Enden direkt mit den Röhren in Berührung und mit diesen zusammen verpackt.

Das Rohr R_2 wurde zunächst mit dem ganzen Apparat evakuiert, dann aber vor Beginn der Messungen bis zu einem Druck von etwa 40 cm Quecksilber mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt. Zur Messung wurde durch den Hahn C_2 Gas hinzugelassen, und zwar in Etappen, während deren etwa 25 bzw. 50 Interferenzstreifen am Fadenkreuz vorüberwanderten.

Die Zahl der Streifen konnte auf $\frac{1}{10}$ und nach längerer Übung auf $\frac{1}{20}$ genau abgelesen werden. Diese Genauigkeit wurde besonders dadurch erreicht, daß die Streifen möglichst

an der Grenze zwischen dem hellen und dem dunklen Teil zur Ruhe gebracht wurden.

Die Brechungsquotienten wurden für drei Stellen, die rote, die gelbe und die grüne Heliumlinie nach Gleichung (I) p. 802 absolut bestimmt. Zu Anfang und zum Schluß jeder Messung wurde außerdem in der Regel die Zahl der zwischen je zwei Linien liegenden Streifen gezählt und so das δ/N_1 erhalten, aus dem nach Formel (II) p. 803 die Brechungsquotienten für die anderen fünf Linien aus dem absolut bestimmten berechnet werden könnten.

Messungen und Resultate.¹⁾

Im folgenden sind die Einzelheiten bei den Messungen und die Tabellen zusammengestellt.

a) Trockene atmosphärische Luft.

Die Luft wurde im Garten des Instituts in einem Wassergasometer aufgefangen und mit Phosphorpentoxyd getrocknet, und zwar wurde sie nicht bloß über P_2O_5 geleitet, sondern blieb, wie auch die folgenden Gase, vor jeder Messung mindestens 10 Min., meistens aber stundenlang in dem Raume, der die Phosphorsäure enthielt.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Messungen zusammengestellt. Die unterstrichenen Brechungsquotienten sind absolut bestimmt.

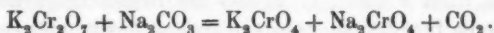
$\lambda =$	6678,4	5875,9	5015,7	4922,1	4713,3	4471,6
$n-1=0,000$	29269	<u>29386</u>	29591	29617	29668	— ²⁾
	29306	29391	<u>29600</u>	29638	29706	29816
	<u>29290</u>	29393	29593	29617	29685	29749
	—	<u>29393</u>	—	—	—	—
	—	—	<u>29603</u>	—	—	—
	<u>29314</u>	—	—	—	—	—
Mittel:	29295	29391	29597	29624	29686	29783
Abgerundet:	2930	2939	2960	2962	2969	2978

1) Bezüglich der ausführlichen Meßreihen verweise ich auf die Diss., Jahresber. d. Schles. Gesellsch. f. vaterl. Kultur, Naturw. Sekt. 1910.

2) Bei dieser Messung konnte der Brechungsquotient für die dunkelblaue Linie nicht ermittelt werden, da die Interferenzstreifen dort nicht mehr lichtstark genug waren, um genau gezählt werden zu können.

b) Kohlendioxyd.

Zur Herstellung von CO_2 wurde ein Gemisch von drei Teilen Kaliumbichromat und einem Teil Natriumkarbonat in einer Hartglasröhre im Verbrennungssofen erhitzt. (Die Chemikalien waren von F. Kahlbaum in Berlin bezogen und wurden vor den Versuchen auf ihre Reinheit geprüft.) Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung



Die Röhre mit dem feinpulverisierten Gemisch, die durch einen mit Quecksilber gedichteten Schliff mit dem Apparat verbunden war, wurde zuerst evakuiert, dann langsam auf etwa 100°C . erhitzt. Dabei wurde noch Wasserdampf und Luft frei, die erst sorgfältig abgepumpt wurden, bis die Geissler-röhre wieder Vakuum zeigte. Dann wurde die Temperatur vorsichtig gesteigert, bis sich das Gas entwickelte. Die Reaktion tritt etwa zwischen 300° und 400° ein; bei stärkerer Erhitzung geht noch eine andere Reaktion vor sich; es bildet sich im Rohr grünes Chromoxyd und gibt gleichzeitig Sauerstoff ab:



Bei der Entwicklung des schließlich zur Messung verwendeten Kohlendioxyds war das Gemisch in dem ganzen Rohre gleichmäßig gelbbraun geblieben, so daß man sicher sein konnte, daß keine andere Verunreinigung als Luft, die sich nie ganz beseitigen ließ, im Gase enthalten war.

Zwischen dem Entwicklungsgefäß und dem Apparat befand sich hier und bei den folgenden Gasen ein Manometer, welches aus einem etwa 80 cm langen, in einen Quecksilbertrog tauchenden Glasrohr bestand. Es diente zur rohen Orientierung über die zur Verfügung stehende Gasmenge, sowie als Sicherheitsventil, indem durch das Herausperlen des Gases durch das untere Quecksilbergefaß ein Ansteigen des Druckes auf eine für die Glasröhren gefährliche Höhe verhindert wurde.

Bei der Analyse brauchte man sich nach dem oben Gesagten nur darauf zu beschränken, den Prozentgehalt an Luft festzustellen. Dies geschah auf folgende Weise: Zwischen dem Hahn C_1 , durch den man das Gas aus dem Unter-

suchungsrohr ausströmen lassen konnte, und der Hg-Pumpe waren mehrere Glaskugeln A mit Rohransätzen von aus der Figur ersichtlicher Gestalt an die Röhren angeschmolzen. Ihr Durchmesser betrug etwa 5 cm. Nach der Messung waren sie bis zum Enddrucke mit dem Gasgemisch gefüllt. Sie wurden dann bei c abgezogen und die Spitze unter Kalilauge abgebrochen, die zunächst unter dem Einflusse des Atmosphärendruckes, dann infolge der Absorption der Kohlensäure in die Höhe stieg und nur einen Teil des Ansatzes mit Luft gefüllt freiließ. Das Volumen dieses Teiles wurde als das eines Zylinders vom Querschnitt der Röhre und der mit Berücksichtigung der Abrundungen auf 1 mm gemessenen Höhe berechnet. Es genügte für die Genauigkeit, wenn der Inhalt der Erweiterung als der einer Kugel oder, in vereinzellen Fällen, als der eines Rotationsellipsoides berechnet wurde. Ist das ganze Volumen V , der Barometerdruck vermindert um die Flüssigkeitshöhe in der Kugel $= B$ und x der Partialdruck der Luft im Gemische, so ist

$$B \cdot V_1 = x \cdot V,$$

also

$$x = \frac{B \cdot V_1}{V},$$

und wenn E der Druck ist, bei dem die Kugel abgeschmolzen wurde, ist

$$y = \frac{100 \cdot x}{E} = \frac{100 \cdot B \cdot V_1}{E \cdot V}$$

der Gehalt an Luft in Prozenten.

Es war die Frage, ob zur Absorption der Kohlensäure ausgekochte oder mit Luft gesättigte Kalilauge genommen werden sollte. Im ersten Falle konnte die luftfreie Kalilauge die mit dem CO_2 gemischte Luft bei der Schnelligkeit der Reaktion leicht zum Teil mit absorbieren. Im anderen Falle konnte die mit Luft gesättigte Kalilauge beim Einstromen in den Raum geringeren Druckes etwas Luft abgeben und so das Resultat fälschen. Die Schwierigkeit wurde dadurch überwunden, daß man nur wenig KOH in die Kugel eintreten ließ, so viel wie bequem genügte, um das CO_2 zu absorbieren, und dann Quecksilber nachsteigen ließ.

Die Ergebnisse der Analysen und die entsprechenden Korrekturen (in Einheiten der letzten Dezimale) sind in den letzten beiden Spalten der folgenden Tabelle enthalten.

$\lambda =$	6678,4	5875,9	5015,7	4922,1	4713,3	4471,6	% Luft	Korr. ¹⁾
$n-1=0,000$	44763	44996	45319	45390	45508	45659	Spuren	+ 0
	44731	44988	45327	45370	45489	45666	0,027	+ 4
	44735	44983	45310	45368	45499	45699	0,027	+ 4
	44760	—	—	—	—	—	0,247	+ 37
	—	45009	—	—	—	—	0,880	+ 130
	—	—	45332	—	—	—	0,027	+ 4
Mittel:	44747	44994	45322	45376	45499	45675		
Abgerundet:	4475	4499	4532	4538	4550	4568		

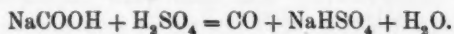
Die folgende Tabelle enthält die Resultate früherer Dispersionsmessungen an CO_2 mit denen dieser Arbeit zusammengestellt.

λ	Ketteler	Mascart	Perreau	Rentschler	J. Koch	Stuckert	Diese Arbeit
6709,7	4476,8	—	—	—	4470,7	4466	—
6678,4	—	—	—	—	—	—	4475
6440,3	—	4532,2	4486,7	—	—	—	—
5894,6	4492,2	4544,0	4502,0	—	4491,6	—	—
5875,9	—	—	—	—	—	—	4499
5771,2	—	—	—	4487	—	—	—
5462,3	—	—	—	4470	4505,6	4511	—
5379,6	—	4556,3	4517,8	—	—	—	—
5352,0	4507,2	—	—	—	—	—	—
5087,2	—	4562,6	4529,9	—	—	—	—
5015,7	—	—	—	—	—	—	4532
4922,1	—	—	—	—	—	—	4538
4901,3	—	4587,2	4544,3	—	—	—	—
4713,3	—	—	—	—	—	—	4550
4679,5	—	—	4549,7	—	—	—	—
4471,6	—	—	—	—	—	—	4568
4359,6	—	—	—	4513	4562,7	4589	—
4047	—	—	—	4539	—	—	—
3651	—	—	—	4582	—	—	—
3342	—	—	—	4668	—	—	—

1) Bei den Werten der Tabelle bereits angebracht.

c) Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd wurde hergestellt durch gelindes Erhitzen eines Gemisches von 50 g Natriumformiat, 300 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 g Wasser:



Es wurde mit Schwefelsäure getrocknet, durch festes Kaliumhydroxyd von Kohlensäure befreit und nochmals durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Analyse erfolgte wie bei CO_2 , als Absorptionsflüssigkeit wurde eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür in Salmiak verwendet.

Ich erhielt folgende Werte für die Brechungsquotienten:

$\lambda =$	6678,4	5875,9	5015,7	4922,1	4713,8	4471,6	% Luft	Korr. ¹⁾
$n - 1 = 0,000$	33343	33470	33798	33825	33924	— ²⁾	1,346	+54
	33292	33479	33783	33862	33956	34072		
	33318	33474	33776	33808	33948	34080		
	—	33518	—	—	—	—		
	—	—	33794	—	—	—		
	33389	—	—	—	—	—		
Mittel:	33336	33485	33788	33832	33943	34076		
Abgerundet:	3334	3349	3379	3383	3394	3408		

Die folgende Tabelle enthält wieder die Resultate früherer Beobachtungen neben denen dieser Arbeit.

λ	Mascart	Perreau	J. Koch	Rentschler	Diese Arbeit
6709,7	—	—	3380,8	—	—
6678,4	—	—	—	—	3334
6440,3	3338,6	3328,3	—	—	—
5894,6	3350,0	3342,0	3349,0	—	—
5875,9	—	—	—	—	3349
5771,2	—	—	—	3303	—

1) Bei den Werten der Tabelle bereits angebracht.

2) Vgl. p. 807, Anm. 2.

λ	Mascart	Perrean	J. Koch	Rentschler	Diese Arbeit
5462,3	—	—	3361,3	3299	—
5379,6	3363,0	3357,0	—	—	—
5087,2	3374,5	3368,4	—	—	—
5015,7	—	—	—	—	3379
4922,1	—	—	—	—	3383
4801,3	3388,9	3382,4	—	—	—
4713,3	—	—	—	—	3394
4679,5	—	3387,8	—	—	—
4471,6	—	—	—	—	3408
4359,6	—	—	3415,7	3346	—
4047	—	—	—	3366	—
3651	—	—	—	3396	—
3342	—	—	—	3442	—

d) Kohlensuboxyd.

Das Gas wurde nach einer der von O. Diels und G. Meyerheim¹⁾ angegebenen Methoden dargestellt.²⁾ In einem gut getrockneten Fraktionierkolben wurden 200 g Phosphorpentoxyd und 20 g Malonsäure miteinander vermischt und dann im Ölbad auf 140—150° erwärmt. Das sich entwickelnde Gas strömte aus dem Kolben, der zu Beginn der Darstellung ebenso wie der ganze Apparat auf ca. 1 mm evakuiert war, in ein weites Reagenzglas, das von einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben war, und von da in eine Vorlage, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde. In dieser Vorlage kondensierte sich dann das Gas, das bei +7° C. siedet, und das sich gleichzeitig entwickelnde Kohlendioxyd. Nach einstündiger Entwicklung wurde das Vakuum unterbrochen und die Vorlage in ein leeres Dewarsches Gefäß gestellt, so daß sich bei der allmählichen Erwärmung auf etwa -10° C. die Kohlensäure verflüchtigte, während das Kohlensuboxyd im flüssigen Zustande zurückblieb. Ganz ließ sich das CO₂ freilich nie beseitigen, wie man an dem weißen festen Niederschlage im Kondensationsgefäß erkannte.

1) O. Diels u. G. Meyerheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 1. p. 355. 1907.

2) Für die freundliche Unterstützung bei der Herstellung dieses Gases bin ich Hrn. Privatdozent Dr. Sackur zu Dank verpflichtet.

Diese Herstellung ist ziemlich schwierig und es gelang erst nach mehreren vergeblichen Versuchen, eine meßbare Menge der Substanz zu erhalten. Sie wurde in flüssigem Zustande vom chemischen Institut, wo die Entwicklung vorgenommen worden war, nach dem physikalischen Institute transportiert und dort in ein mit dem optischen Apparat verbundenes Gefäß destilliert, welches zu diesem Zwecke in flüssige Luft getaucht wurde. Nach Entfernung des Dewarschen Gefäßes verdampfte die Flüssigkeit und man konnte das Gas in den Meßapparat einströmen lassen. Aus diesem mußten vorher alle Gefäße mit Phosphorpentoxyd entfernt werden, weil an dem P_2O_5 , wie sich an der Braunfärbung zeigte, eine Zersetzung des C_3O_2 eintrat.

Wegen der auch zeitlich begrenzten Beständigkeit des Kohlensuboxyds wurden immer gleich 100 Streifen oder noch mehr gezählt. Da nur eine kleine Menge Substanz vorhanden war, wurde das Untersuchungsrohr nicht erst auf mittleren Druck gefüllt, sondern die Messungen vom Vakuum aus vorgenommen. Außerdem ließ man das Gas immer wieder in den Vorraum zurückströmen, indem dort mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Messungen verliefen glatt, das Manometer gab konstante Werte und die Streifen blieben nach Schließen des Hahnes unbeweglich stehen, was beweist, daß im Untersuchungsrohr keine Zersetzung des Gases stattfand. Trotzdem wiesen die für die Brechungsquotienten erhaltenen Resultate starke Schwankungen auf, die bis über vier Einheiten der vierten Dezimale stiegen, wie die folgende Tabelle zeigt.

λ	N	p	T	p/N	$(n-1) \cdot 10^7$	Bemerkungen
5875,9	110	88,92	18,43	0,8084	6059	Einströmen
5875,9	100	48,89	18,48	0,4889	10021	"
5875,9	100,5	57,38	18,55	0,5709	8583	Auströmen
5875,9	80	63,03	18,63	0,8889	5514	"
6678,4	143,1	121,42	18,72	0,8485	6568	Einströmen
6678,4	145	123,02	18,81	0,8484	6571	Auströmen
5015,7	176,7	114,14	18,87	0,6460	6483	Einströmen
5015,7	110,1	67,69	18,92	0,6148	6813	Auströmen
5875,9	77,7	62,89	18,97	0,8094	6063	Einströmen
5875,9	129,0	108,92	19,02	0,8443	5813	Auströmen

Da eine chemische Analyse des Gases nicht angängig war, wurde unmittelbar nach der optischen Messung seine Dampfdichte nach der Hofmannschen Methode bestimmt. Sie ergab sich zu 2,86 anstatt 2,86. Man muß also eine Verunreinigung durch ein spezifisch schwereres Gas annehmen, über welches man sich aber in keiner Weise Rechenschaft geben kann. Dies würde die Größe des Brechungsquotienten erklären, nicht aber die bedeutenden Schwankungen der gefundenen Werte. Dafür kann man auch keine zufälligen Störungen verantwortlich machen, sondern es muß ein systematischer Fehler vorliegen. Ein solcher könnte nun veranlaßt werden durch die verschiedenen Siedetemperaturen der Bestandteile des Gases, nämlich C_3O_2 , CO_2 und etwaiger anderer. Da das Gas während des Verdampfens bzw. Kondensierens in die Versuchsröhre ein- und ausströmte, ist es naheliegend, anzunehmen, daß zuerst im wesentlichen nur derjenige seiner Bestandteile hineingelangte oder entfernt wurde, der den niedrigsten Siedepunkt hat. Demgemäß müßten die ersten vorüberwandernden Streifen dem CO_2 entsprechen und erst spätere das optische Verhalten des Kohlensuboxyds wiedergeben. In der Tat ergaben sich übereinstimmendere Werte, wenn man eine gewisse Anzahl der ersten Streifen von der Berechnung ausschloß. Da aber die Verunreinigungen sowohl qualitativ wie quantitativ unbekannt waren, ließ sich auf diesem Wege keine berechnete Korrektur erzielen.

Bei einer Wiederholung der Messung wurde der Versuch gemacht, diese Fehlerquelle möglichst auszuschalten. Zu dem Zwecke wurde zwischen dem Kondensationsgefäß und dem Einstromhahn eine größere Glaskugel angeschmolzen, die von einem kommunizierenden Gefäß aus mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Durch wiederholtes Heben und Senken dieses Gefäßes wurde das völlig verdampfte Gas vor dem Einstromen ins Versuchsrohr gemischt. Leider war bei diesem Versuch die Ausbeute an C_3O_2 sehr klein, der Prozentgehalt an CO_2 dagegen sehr hoch. Gleichwohl ist aus folgender Tabelle zu ersehen, daß die Schwankungen wesentlich kleiner sind.

λ	N	p	T	p/N	$(n-1) \cdot 10^7$	Bemerkungen
5875,9	91,1	96,41	21,15	1,0583	4672	Einströmen
5875,9	40,0	40,95	21,15	1,0237	4890	"
6678,4	81,0	98,43	21,27	1,2152	4626	"
6678,4	28,0	33,48	21,27	1,1957	4702	"

Unter diesen Umständen wurde auf eine weitere Untersuchung des Gases verzichtet, welche zudem erst nach längerer Unterbrechung hätte aufgenommen werden können, und die genaue Bestimmung seiner Dispersion einer späteren Arbeit vorbehalten.

Zum Schluß sei noch eine theoretische Bemerkung gemacht. Nach Natanson¹⁾ soll zwischen der Dispersion eines Gases und der Anzahl der in ihm enthaltenen Valenzen eine einfache Beziehung bestehen. Es soll nämlich, wenn

$$\Delta = \frac{3(n_1 - n_2) \lambda_1^2 \cdot \lambda_2^2}{2(n_1 - 1)(n_2 - 1)(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)}$$

und v die Zahl der Valenzen ist, das Produkt Δv eine Konstante sein, und zwar für eine Reihe von Gasen, zu denen Kohlensäure und Kohlenoxyd gehören, gleich 16, für andere gleich 23. Die Berechnung von Δv aus den vorangehenden Messungen ergibt folgende Werte:

CO₂.

$v = 8$:

Δ rot-gelb	= 2,81	$\Delta v = 22,48$
gelb-grün II	= 2,24	17,92
grün II-hellblau	= 2,45	19,60
hellblau-dunkelblau	= 2,54	20,32
rot-dunkelblau	= 3,11	24,88

Mittel 21,04

1) W. Natanson, Zeitschr. f. physik. Chem. 61. p. 321. 1908.

CO.

 $v = 4:$

Δ rot-gelb	= 2,92	$\Delta v = 11,68$
gelb-grün II	= 3,73	14,92
grün II-hellblau	= 3,85	15,40
hellblau-dunkelblau	= 3,45	13,80
rot-dunkelblau	= 3,54	14,08
		<hr/>
		Mittel 13,98

Beide Werte weichen also von dem theoretischen, 16, bedeutend ab, was allerdings nicht sehr zu verwundern ist, da die zugrunde liegende Beziehung unsicher und die Formel selbst zu empfindlich ist, um bei dem jetzigen Grade der Genauigkeit bei Dispersionsmessungen auf Übereinstimmung rechnen zu können. Da aber trotzdem bei vielen einschlägigen Arbeiten die Werte für Δv angegeben werden, ist es hier des Vergleiches wegen auch geschehen.

Vorstehende Arbeit ist im physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt worden. Ich möchte mir erlauben, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Lummer für die Anregung und Förderung meiner Arbeit und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 30. Dezember 1910.)

8. *Zur Theorie der Kombinationstöne;*
von F. A. Schulze.

Vor kurzem hat Hr. Cl. Schaefer in diesen Annalen¹⁾ einen sehr wertvollen Beitrag zu der bisher immer noch viel umstrittenen Theorie der Kombinationstöne geliefert, indem er zeigte, daß man — unter Beibehaltung der von Helmholtz aufgestellten Erklärungsgrundlage, nämlich Erweiterung der ursprünglichen linearen Differentialgleichung der Trommelfellbewegung durch Zufügung eines quadratischen Gliedes — eine große Anzahl von physikalischen Erklärungsarten aufstellen kann, indem ganz allgemeine Gleichungen der Form

$$x'' + n_0^2 x + \sum b_{\alpha\beta} x^{(\alpha)} x^{(\beta)} = a \cos p t + d \cos q t$$

Kombinationstöne liefern, sobald diese Differentialgleichungen sich physikalisch interpretieren lassen. An zwei speziellen Beispielen erläutert Hr. Cl. Schaefer eine derartige physikalische Interpretationsmöglichkeit. In dem einen wird die Erweiterung der linearen Differentialgleichung durch ein quadratisches Dämpfungsglied gegeben, so daß also der Ansatz lautet:

$$x'' + n_0^2 x + b x'^2 = a \cos p t + d \cos q t.$$

Hierbei muß man nur noch weiter die Voraussetzung einführen, daß das Vorzeichen von b nach jedem Umkehrpunkt wechselt.

Diese Interpretation erfordert also, wie Hr. Cl. Schaefer hervorhebt, weder Asymmetrie noch große Amplituden, wie es der Helmholtzsche Ansatz verlangt, welche Annahmen schon so oft die Kritik herausgefordert haben.

Eine zweite einer physikalischen Interpretation fähige Gleichung ist nach Hrn. Cl. Schaefer die folgende:

$$x'' + n_0^2 x + b(x'^2 + 2 x x'') = a \cos p t + d \cos q t;$$

1) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 33. p. 1216. 1910. In der Bezeichnungsweise habe ich mich ganz an die dort gewählte gehalten.

sie stellt die Schwingung der Labyrinthflüssigkeit dar. Diese Erklärung verlegt also eine Entstehungsmöglichkeit von Kombinationstönen in das innere Ohr; die Mitwirkung des Trommelfells ist hiernach nicht erforderlich.

Im folgenden möchte ich kurz über eine physikalisch interpretierbare Modifikation des Helmholtz'schen Erklärungsansatzes berichten, der ich schon früher gelegentlich gesprächsweise und in Vorträgen Ausdruck gegeben habe.¹⁾ Helmholtz hatte bekanntlich die Erklärung der Kombinationstöne dadurch gegeben, daß er die elastische, das Trommelfell in die Ruhelage zurücktreibende Kraft, die man sonst stets linear in der Form $k = n_0^2 x$ ansetzte, durch ein quadratisches Glied $b x^2$ erweitert. Die Bewegungsgleichung lautet also

$$x'' + n_0^2 x + b x^2 = a \cos pt + d \cos qt.$$

Bei festgehaltenem Vorzeichen von b liegt in diesem Ansatz die Annahme einer *Unsymmetrie* im elastischen Verhalten des Körpers, in dem die Kombinationstöne entstehen. Helmholtz erwähnt auch ausdrücklich, daß Asymmetrie wesentlich sei für das Zustandekommen der Kombinationstöne.²⁾

Zwei Gründe hatten mich schon seit einiger Zeit zu einer kleinen, aber wohl nicht unwesentlichen Modifikation des Helmholtz'schen Ansatzes veranlaßt. Einmal gibt, wie besonders Hr. Hermann³⁾ eingehend auseinandersetzt, der Helmholtz'sche Ansatz zu Widersprüchen Anlaß in betreff der Intensität der Kombinationstöne, indem die Amplitude des Trommel-

1) Vgl. die Anmerkung in der Abhandlung von Hrn. Cl. Schaefer, l. c. p. 1222. Hr. Schaefer hatte mir freundlichst vor Absendung des Manuskriptes seiner Abhandlung brieflich über diese Gedanken und Ergebnisse seiner Arbeit Mitteilung gemacht.

2) Helmholtz schreibt (Monatsber. d. Berl. Akad. p. 284. 1856; Ges. Abh. I. p. 261): „Aus der Voraussetzung über die Größe der wirkenden Kraft, welche wir oben gemacht haben, $k = ax + bx^2$, folgt, daß bei einem Zeichenwechsel von x , k nicht bloß sein Zeichen, sondern auch seinen absoluten Wert ändert. Diese Annahme paßt also nur auf einen elastischen Körper, der sich gegen positive und negative Verschiebungen nicht symmetrisch verhält; nur bei einem solchen kann das Quadrat der Elongationen Einfluß auf die Bewegungen haben, und die Kombinationstöne erster Ordnung hervorrufen.“ Ähnlich auch Pogg. Ann. 99. p. 536. 1856; Ges. Abh. I. p. 299.

3) L. Hermann, Ann. d. Phys. 25. p. 697. 1908.

fells, die man nach der erfahrungsgemäßen Größe dieser Intensität annehmen muß, bei freier Schwingung zu einer nicht periodischen Eigenbewegung des Trommelfelles führen kann.¹⁾ Ferner hat Hr. K. L. Schaefer²⁾ das Auftreten relativ sehr intensiver objektiver Differenzöne bei Telephonmembranen nachgewiesen. Man wird hier eine *Asymmetrie* im elastischen Verhalten, wie es die Helmholtzsche Theorie voraussetzt, schwerlich annehmen können. Man kann nun daran denken, den Helmholtzschen Ansatz beizubehalten, aber anstatt der Asymmetrie dadurch Symmetrie einzuführen, daß man das Vorzeichen von b jedesmal in das entgegengesetzte übergehen läßt, wenn das elastische Gebilde durch die Ruhelage geht. Bei sonst symmetrischen Gebilden ist dieses eine sicher gerechtfertigte Erweiterung.³⁾ Die elastische in die Ruhelage $x=0$ rücktreibende Kraft wird im allgemeinen irgendwelche eventuell rein empirisch im einzelnen zu ermittelnde Funktion der Entfernung x aus der Ruhelage $x=0$ sein; sie kann in der Maclaurinschen Reihe entwickelt werden

$$f(x) = f(x)_0 + x f'(x)_0 + \frac{x^2}{2} f''(x)_0 + \dots$$

$f(x)_0$ ist Null, da für $x=0$ natürlich $f(x)=0$ ist.

Bricht man mit dem zweiten Gliede ab, so wird also

$$f(x) = x f'(x)_0 + \frac{x^2}{2} f''(x)_0,$$

oder

$$f(x) = -n_0^2 x + b x^2,$$

wenn

$$f'(x)_0 = -n_0^2, \quad f''(x)_0 = b$$

ist. b kann natürlich positiv oder negativ sein. Ist das Gebilde *symmetrisch*, so muß die elastische Kraft für positive und negative x denselben absoluten Wert, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen haben. Dazu muß aber b das entgegen-

1) Über die eigentümliche Bewegungsart eines Gebildes von asymmetrischer Elastizität bei Amplituden oberhalb eines kritischen Wertes vgl. besonders F. Richarz u. P. Schulze, Ann. d. Phys. 8. p. 348. 1902.

2) K. L. Schaefer, Ann. d. Phys. 17. p. 572. 1905.

3) *Anmerkung bei der Korrektur*: Vgl. hierzu auch die Bemerkungen auf p. 45 und 55 des kürzlich erschienenen Buches von Kalähne, Grundzüge der math.-physik. Akustik.

gesetzte Vorzeichen erhalten bei jedesmaligem Durchgang durch die Ruhelage $x = 0$.¹⁾

Wir hätten also:

$$x'' + n_0^2 x + b x^2 = a \cos pt + d \cos qt,$$

solange sich der Massenpunkt rechts von der Ruhelage $x = 0$ befindet; dagegen:

$$x'' + n_0^2 x - b x^2 = a \cos pt + d \cos qt$$

für die Lage links von $x = 0$.

Die weitere Rechnung kann dann genau so geführt werden, wie sie Hr. Cl. Schaefer für den Ansatz

$$x'' + n_0^2 x \pm b x^2 = a \cos pt + d \cos qt$$

auf p. 1222 seiner Abhandlung gibt. Die einzige Abweichung, die aber keine wesentliche Änderung erfordert, ist, daß hier der Vorzeichenwechsel von b beim Durchgang durch die Ruhelage, dort bei den Umkehrpunkten vorzunehmen ist. Hier

1) Man könnte vielleicht zunächst meinen, daß wesentlich nur ungerade Potenzen von x als Erweiterungsglieder in Betracht kommen, also zunächst ein Glied cx^3 . In der Tat würde dies ja z. B. beim Pendel, wo die rücktreibende Kraft dem Sinus des Ablenkungswinkels proportional ist, so sein. Ein derartiges Erweiterungsglied ist in der Theorie der Kombinationstöne von L. Hermann diskutiert worden. Es kommt nicht in Betracht, weil es nicht die Kombinationstöne erster Ordnung liefert. Bedenkt man, wie komplizierte Gebilde die schwingenden Teile im Ohr sind, wie wenig sie den idealen zur Vereinfachung und Ermöglichung der Rechnung angenommenen Verhältnissen entsprechen, daß z. B. die in Betracht kommenden Membranen nicht überall gleich dick sind usw., so scheint mir der Ansatz $ax \pm bx^2$ für die elastische Kraft natürlicher als der Ansatz $ax + cx^3$.

Bei den Telephonmembranen, an denen K. L. Schaefer objektive Differenztöne festgestellt hat, dürfte in Betracht kommen, daß dies nicht punktförmige, sondern körperliche Gebilde sind; es sind hier, so viel ich weiß, die Verhältnisse für endliche Elongationen bisher weder experimentell noch theoretisch untersucht. Es käme z. B. auch in Betracht, daß der Elastizitätsmodul in Wirklichkeit eine Funktion zweiten Grades der Dehnung ist (vgl. z. B. F. A. Schulze, Ann. d. Phys. 31. p. 1. 1910), aber es wirkt wohl auch noch eine Reihe anderer Gründe mit, die Art der Befestigung usw. Bei der enormen Empfindlichkeit des Ohres sind eben alle solche sonst als geringfügig und unwesentlich erscheinenden Umstände mit in Rechnung zu ziehen.

gilt also die l. c., p. 1221 mit (14) bezeichnete Formel zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen durch die Ruhelage. Die dort mit A bis K benannten Koeffizienten sind wieder periodische Funktionen mit der Periode $\omega = 2\pi/r$, wo r der größte gemeinsame Teil von n_0, p, q ist. Entwicklung der Koeffizienten A bis K in eine Fouriersche Reihe nach dieser Periode ergibt dann wie dort die Kombinationstöne.

Es können also auch symmetrisch elastische ohne Dämpfung schwingende Gebilde Kombinationstöne liefern, sobald die Elongationen so groß werden, daß in der elastischen Kraft ein Glied mit der zweiten Potenz der Elongation zu berücksichtigen ist. Hierbei fällt also der genannte, von Hermann gebrachte Einwand wegen der kritischen Elongation fort. Die Bewegung ist im allgemeinen bei freier Schwingung für jede Amplitude periodisch.¹⁾

Im allgemeinen werden sowohl der oben besprochene Einfluß der Amplitude wie auch der von Cl. Schaefer näher besprochene der Dämpfung bei der Entstehung der Kombinationstöne bei symmetrisch schwingenden Membranen zusammenwirken. Welcher Einfluß überwiegt, wird von Fall zu Fall verschieden sein.

Welche der physikalischen Deutungen der allgemeinen, von Hrn. Cl. Schaefer als Kombinationstöne liefernd aufgestellten, eingangs zitierten Gleichung bei den sogenannten subjektiven Differenztönen zutreffend ist, oder welche zusammenwirken, ließe sich wohl am besten durch direkte zahlenmäßige Berechnung der Intensitäten und Vergleich mit der Erfahrung feststellen. Vor allem müßte die richtige Theorie die auffallendsten, hierbei auftretenden Eigentümlichkeiten erklären können, wie sie namentlich in einer jüngst erschienenen überaus sorgfältigen Experimentaluntersuchung von Hrn. C. Stumpf²⁾ zusammengestellt sind. Insbesondere müßte z. B. die richtige Theorie die merkwürdige, von Hrn. C. Stumpf festgestellte Tatsache ergeben, daß der Differenzton $h - 2t$, der von allen Theorien

1) Wenigstens wenn man bei positiv vorausgesetztem b , für positive Werte von x ansetzt: $f(x) = -ax - bx^2$. Andersfalls dürfte x nicht größer werden als a/b . Der erstere Fall ist aber wohl bei weitem der häufigere.

2) C. Stumpf, Zeitschr. f. Psychologie 55. p. 1—142. 1910.

gegeben wird, in Wirklichkeit nicht vorhanden ist, die Intensität Null hat. Daß ferner z. B. der Ton $2t-h$ unter Umständen viel intensiver ist, als der Ton $h-t$. Allerdings sprechen hier wohl auch zum Teil Gründe psychologischer Natur mit. Über derartige Rechnungen hoffe ich demnächst berichten zu können.¹⁾

Es sind auch unter Umständen die Kombinationstöne zweiter und auch höherer Ordnung intensiver als sich nach dem Helmholtzschen Ansatz ergibt. Es läßt sich leicht zeigen, daß sich wesentlich größere Intensitäten der Kombinationstöne zweiter Ordnung ergeben bei dem Ansatz $K = ax + bx^2 + cx^3$, wenn c einigermaßen groß ist.

1) *Anm. bei der Korrektur:* Vgl. hierzu die nach Einsendung des Manuskriptes vorliegender Abhandlung erschienene Arbeit von E. Waetzmann, *Ann. d. Phys.* 33. p. 1299. 1910.

(Eingegangen 10. Dezember 1910.)

9. *Erwiderung an Hrn. M. v. Smoluchowski*^{1);}
von Martin Knudsen.

Wenn Herr M. v. Smoluchowski die von mir²⁾ angeführte Formel

$$B = \frac{3\pi}{32} Nm \Omega v \quad \text{mit} \quad B = \frac{1}{4} Nm \Omega v$$

ersetzen will, möchte ich gern bemerken, daß es in diesem Falle nicht richtig sein kann. Es wäre richtig, wenn vorausgesetzt werden dürfte, daß jedem einzelnen Moleküle die konstante Geschwindigkeit v beigelegt werden könnte (oder: daß Geschwindigkeiten mit dem mittleren Wert v zwischen Molekülen ohne irgendwelche Abhängigkeit von den Molekulargeschwindigkeiten c verteilt waren). Das ist aber nicht so; denn eben die Moleküle, welche eine große Molekulargeschwindigkeit c besitzen, kommen schnell durch die Röhre, und eben diesen Molekülen muß somit auch ein entsprechendes großes v beigelegt werden, wie ich es getan habe. (Daß ein bestimmtes Molekül bald eine große, bald eine kleine Geschwindigkeit c hat, ändert natürlich nichts in dieser Betrachtung.)

Das zweite von mir zur Ableitung der Strömungsformel benutzte Verfahren ist ungefähr das nämliche, wie das von Herrn M. v. Smoluchowski benutzte; und wenn die Integration über Kreisringe in verschiedener Entfernung von der Achse erstreckt wird, gibt sie direkt, wie die Geschwindigkeit mit der Entfernung von der Achse variiert. Daß überhaupt eine solche Variation stattfindet, hatte ich übersehen, indem ich eine bequemere, aber mehr summarische Integrationsmethode verwendete; und es ist das Verdienst des Herrn M. v. Smoluchowski, sowohl auf diese Variation aufmerksam gemacht zu haben als auf meine unrichtige Übertragung der für zirkularzyindrische Röhre geltenden Resultate auf Röhre

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 33. p. 1559. 1910.

2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28. p. 106. 1909.

mit beliebiger Querschnittform. Es freut mich jedoch, meine Strömungsformel für zirkuläre Röhre bestätigt zu sehen.

In einem Kommentar¹⁾ zum „absoluten Manometer“ bestätigt Herr M. v. Smoluchowski meine Manometerformel und sagt nachher: „Will man somit bei möglichst großen Drucken Übereinstimmung der Formel mit dem Experiment erzielen, so muß man nicht nur den Zwischenraum zwischen den beiden Platten, sondern auch den die bewegliche Platte außen umgebenden Raum möglichst klein machen.“

Dazu möchte ich bemerken, daß ich in meiner Abhandlung²⁾ ausdrücklich voraussetze, daß die bewegliche Platte in Temperaturgleichgewicht mit der außen umgebenden Gasmasse sein soll; und experimentell wird dieser Anforderung in der rationellen Form (l. c. p. 828) des Instrumentes Genüge geleistet, indem der warme Zylinder mit einem Schutzzylinder gedeckt wird. Dieser Schutzzylinder und die bewegliche Platte haben sehr nahe die Temperatur der Umgebung, und die Entfernung zwischen der Gefäßwand und der beweglichen Platte spielt somit keine Rolle.

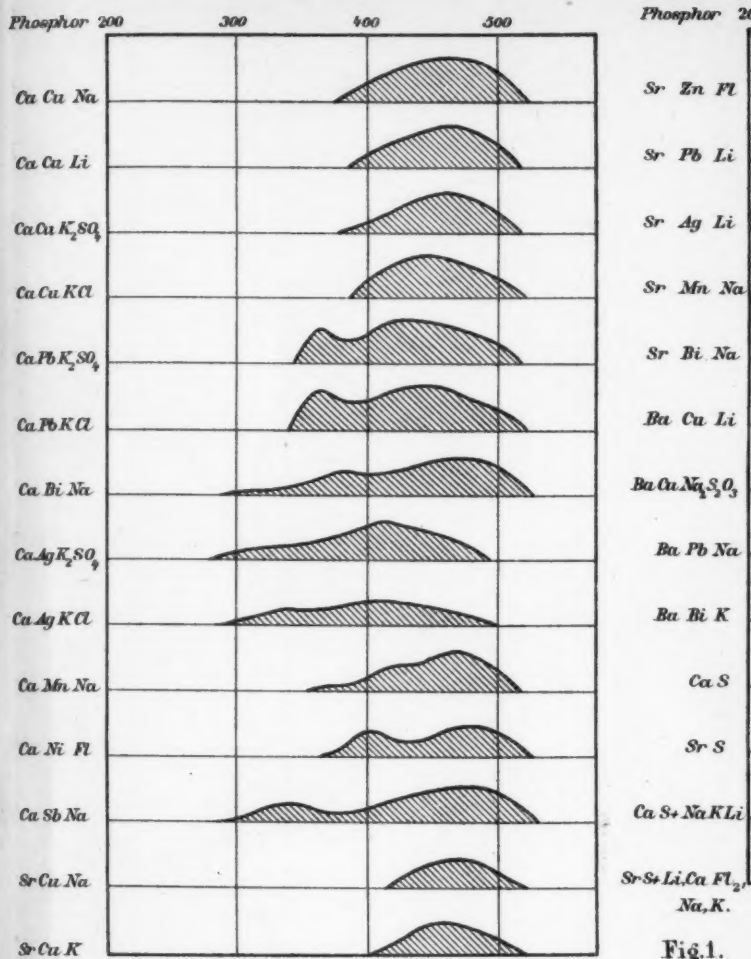
1) M. v. Smoluchowski, *Ann. d. Phys.* 34. p. 182. 1911.

2) M. Knudsen, *Ann. d. Phys.* 32. p. 823. 1910.

(Eingegangen 27. Februar 1911.)

ne
e-
iel
en
nt
en
te

3)
e-
in
en
om
rd.
hr
ng
elt



Sr Bi Na 2

Emission

Erregungsverteilung
der α Bande

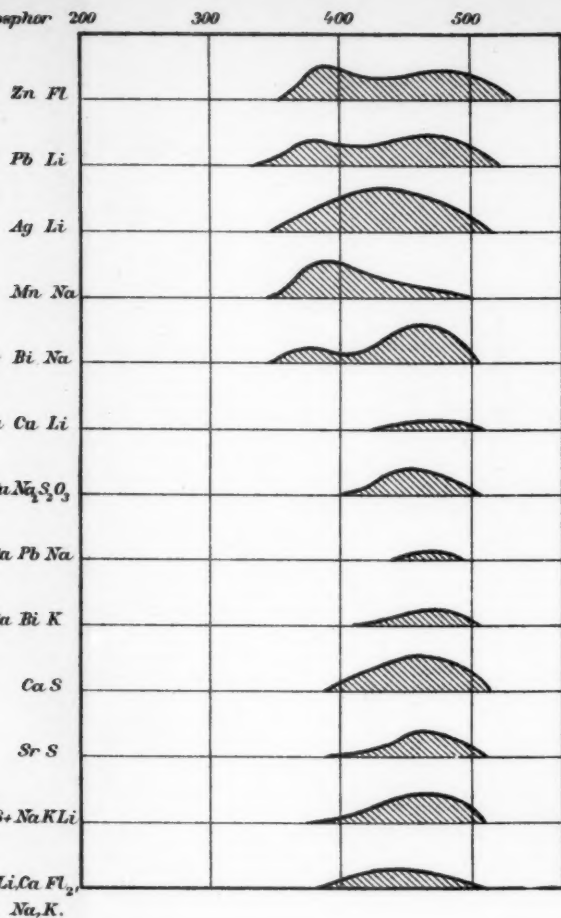


Fig. 1.

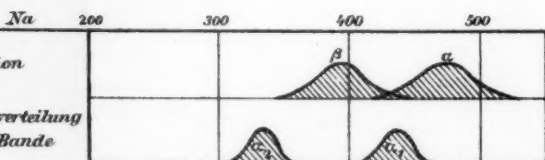
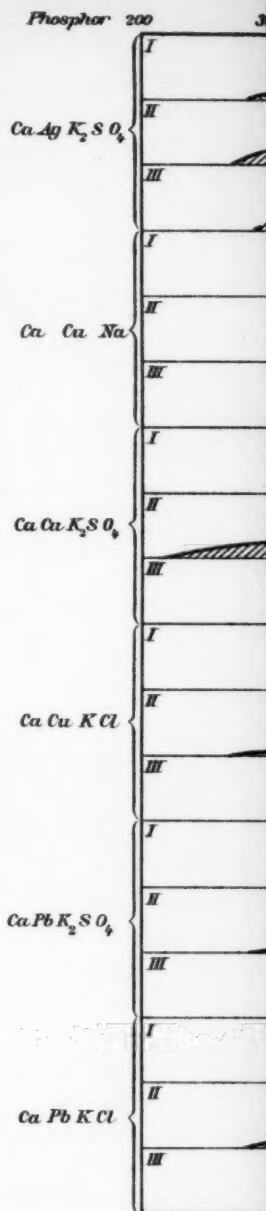


Fig. 5.



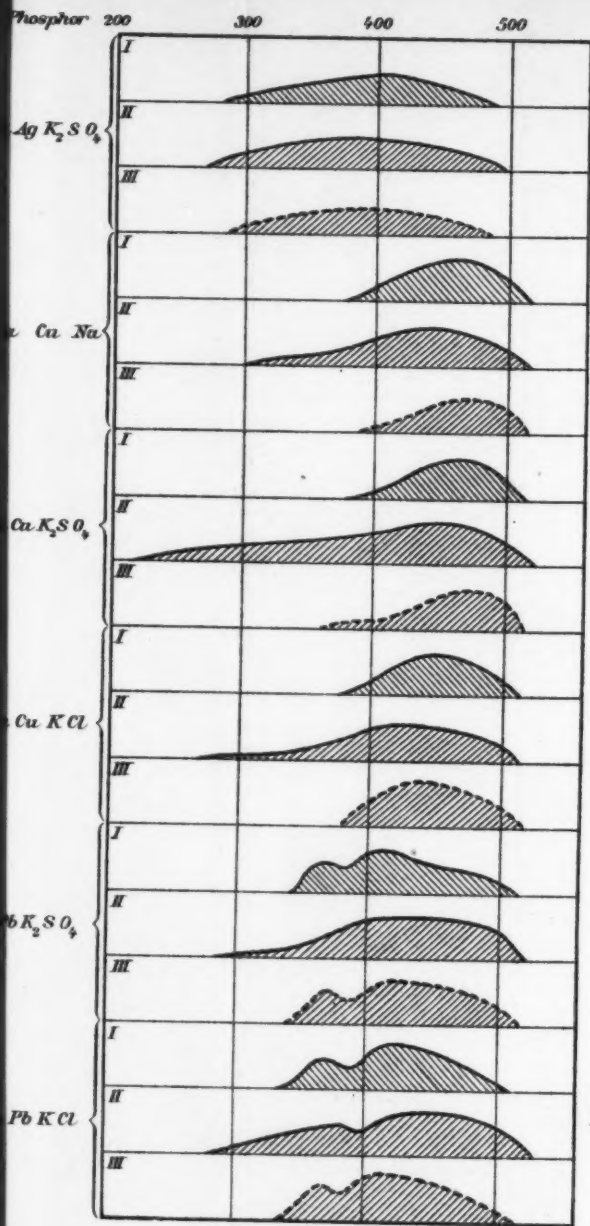


Fig. 2.

W.E. Pauli.

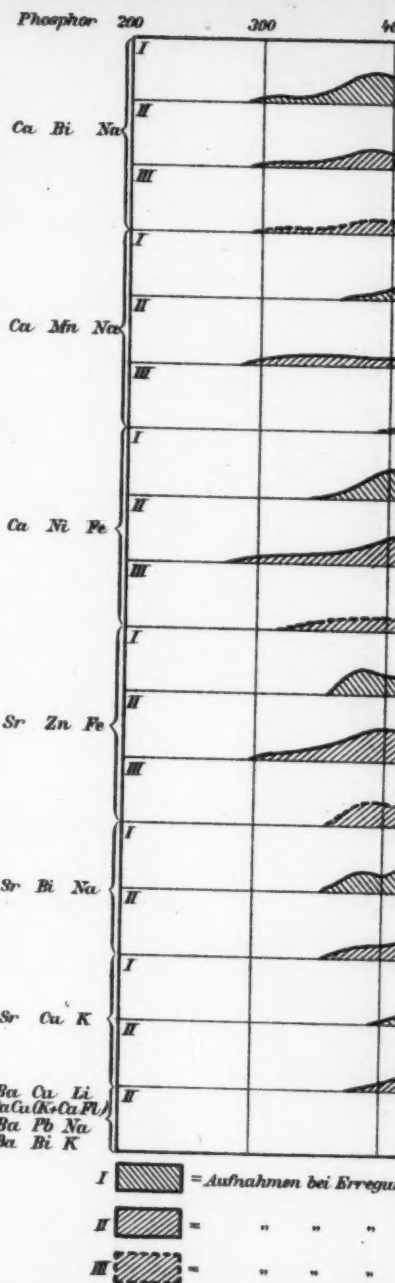
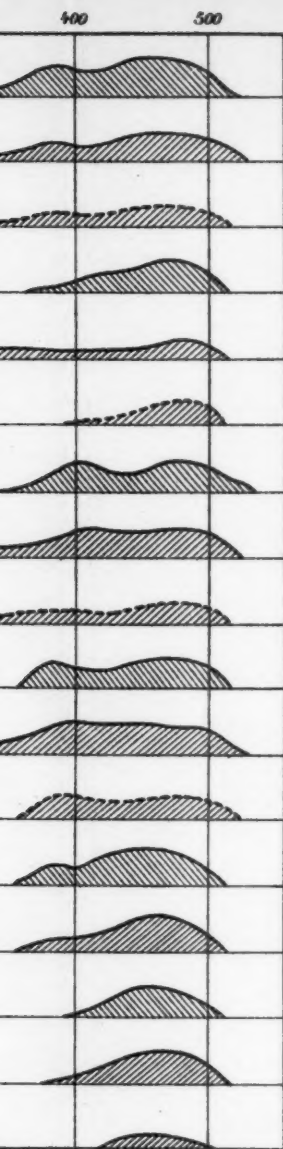


Fig. 3.



bei Erregung mit Zinkfunken.

" " " Kathodenstrahlen ohne Phosphoroskop.

" " " Kathodenstrahlen mit "

Fig. 3.

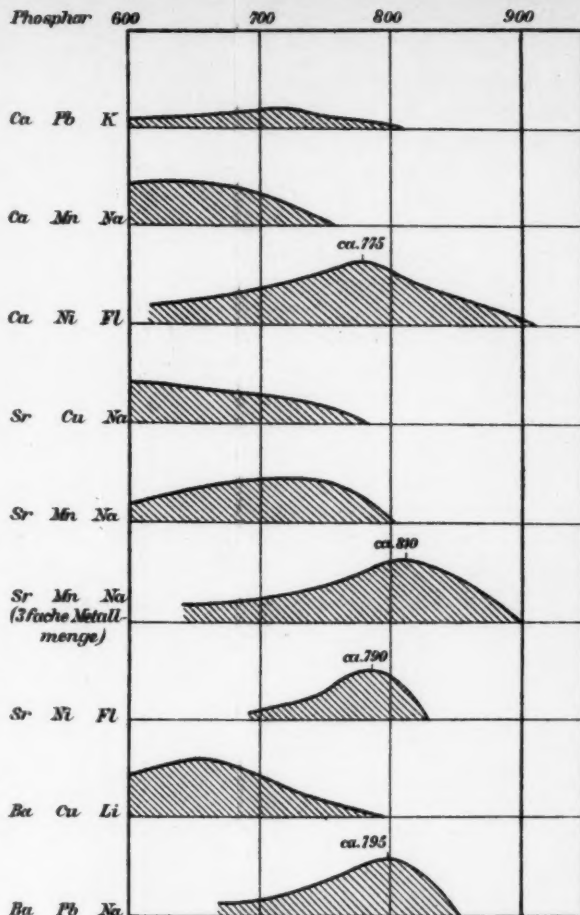


Fig. 4.